

50X1-HUM

Page Denied

МИНИСТЕРСТВО КУЛЬТУРЫ СССР

Н И К Ф И

**ТРУДЫ
ВСЕСОЮЗНОГО
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
КИНОФОТОИНСТИТУТА**

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДЫ
ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ
ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ**

МОСКВА — 1961

ТРУДЫ
ВСЕСОЮЗНОГО
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
КИНОФОТОИНСТИТУТА

Выпуск 42

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДЫ
ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ
ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Под редакцией
доктора химических наук, профессора К. В. ЧИБИСОВА
и кандидата химических наук, доцента В. И. ШЕБЕРСТОВА

Отдел Научно-технической Информации НИКФИ

Москва — 1961

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящем выпуске «Трудов Всесоюзного научно-исследовательского кинофотоинститута» опубликованы работы сотрудников лаборатории теории фотографических процессов НИКФИ.

Перед лабораторией в последние годы стояла задача исследования физической природы и механизма формирования фотографической чувствительности галогенидосеребряных желатиновых слоев. При решении этой задачи мы исходили из той предпосылки, что конечная чувствительность слоя формируется во всех стадиях фотографического процесса, начиная с момента сливания растворов при эмульсификации и кончая стадией проявления скрытого изображения. В связи с этим в лаборатории была проведена работа по исследованию механизма фотографического процесса во всех его стадиях.

В настоящем сборнике публикуются некоторые результаты, полученные в лаборатории за последние годы (в дальнейшем публикация результатов работ лаборатории будет продолжена в следующих выпусках Трудов НИКФИ).

В первой статье этого сборника (автор К. В. Чибисов) рассматриваются физико-химические превращения при формировании твердой фазы галогенидосеребряных фотографических эмульсий. В статье показана зависимость фотографической чувствительности от тех тонких и своеобразных физических и химических процессов, которые протекают как на поверхности, так и в глубине эмульсионных микрокристаллов при созревании фотографических эмульсий и при образовании скрытого изображения.

Статья К. В. Чибисова и А. Л. Карповой излагает результаты исследования химической природы фотографической активности желатин — вещества, которому галогенидосеребряные фотографические слои в значительной степени обязаны своей высокой светочувствительностью.

Статьи И. М. Ратнер («Действие солей инертных металлов на кинетику изменения вуали в процессе химического созревания фотографической эмульсии» и «Влияние солей золота и платины на структуру серебряных частиц») посвящены весьма важному в практиче-

ском отношении процессу химической сенсibilизации фотографических эмульсий солями золота и других инертных металлов.

Заключительная статья сборника (автор В. И. Шеберстов) суммирует результаты работ автора за ряд лет в области исследования энергии активации проявления фотографических слоев. В статье показано, что наиболее важное с практической стороны свойство проявителей—селективный характер действия на фотографические слои—обусловлено различиями величин энергии активации проявления фотографической вуали и изображения.

РЕДАКТОРЫ СБОРНИКА

Член-корреспондент Академии Наук СССР, доктор химических наук,
профессор К. В. ЧИБИСОВ и старший научный сотрудник НИКФИ,
кандидат химических наук, доцент В. И. ШЕБЕРСТОВ

К. В. ЧИБИСОВ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ
ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ**

Содержание

1. Введение.
2. Локализация процессов при образовании скрытого изображения.
3. Две стадии созревания фотографической эмульсии.
4. Возникновение дефектов решетки в эмульсионных микрокристаллах.
5. Топохимические реакции в стадии второго созревания.
6. Образование и химическая природа примесных центров.
7. Роль сернистых сенситизаторов при созревании эмульсии.
8. Участие желатины в процессах созревания эмульсии.
9. Спектральные свойства оптически несенсибилизированных эмульсий.
10. Структура примесных центров и их функции.
11. Влияние топографии локальных нарушений на фотографические свойства эмульсии.
12. Золотая сенситизация фотографической эмульсии.
13. Краткое обобщение представлений о природе фотографической чувствительности.
14. Литература.

1. Введение

Существует много факторов, указывающих, что светочувствительность фотографической (галогенидосеребряной желатиновой) эмульсии связана с локальными нарушениями в эмульсионных микрокристаллах, и притом не только с собственными несовершенствами кристаллической решетки, но и с инородными примесями. То и другое заметно влияет на уровень светочувствительности, поэтому их образование представляет наиболее важную сторону формирования твердой фазы фотографической эмульсии.

В связи с этим были проведены систематические исследования для выяснения влияния разнообразных факторов на свойства эмульсии и, отсюда, на характер физико-химических превращений, протекающих в ее твердой фазе. В настоящей статье содержится сводка основных результатов и теоретических положений, накопленных в процессе этих исследований.

2. Локализация процессов при образовании скрытого изображения

При исследовании поведения крупных кристаллов галогенидов серебра, полученных из расплава, обнаружено [1], что выделение фотолитического серебра или возникновение скрытого изображения происходят в зонах беспорядка по границам смежных блоков поли-

эдрической субструктуры. Значительно ранее проведенные микроскопические наблюдения над поведением индивидуальных эмульсионных кристаллов показали [2, 3], что видимые отложения серебра в начальной стадии фотолиза или при коротком проявлении скрытого изображения также сосредотачиваются в отдельных участках, происхождение которых может быть объяснено наличием локальных несовершенств, т. е. своеобразной субструктурой таких кристаллов. Так как взаимодействие лучистой энергии с AgBr представляет собой отрыв валентных электронов от ионов брома, занимающих анионные узлы решетки, то сопоставление отмеченных факторов заставляет сделать вывод, что возникновение собственно скрытого изображения происходит в результате вторичных процессов, совершающихся в несовершенствах эмульсионных микрокристаллов. Поскольку вторичные процессы как бы закрепляют действие света, естественно считать, что именно они осуществляют своего рода «запоминание» фотографическим слоем оптического изображения.

Таким образом, два самостоятельных вида процессов, ведущих к образованию скрытого изображения, протекают в разных областях галогенидосеребряных кристаллов: первичный процесс совершается внутри монокристаллических блоков, тогда как вторичные процессы локализованы в структурных нарушениях кристаллов. Следовательно, характерная особенность эмульсионных микрокристаллов, определяющая их фотохимические свойства, заключается в наличии в них многочисленных дефектов структуры. Это подтверждается следующим наблюдением: можно приготовить эмульсии, одинаковые по составу и дисперсности твердой фазы, но резко отличающиеся по фотографическим свойствам. Иными словами, поведение эмульсионных микрокристаллов зависит от особенностей их вторичной структуры, т. е. является проявлением их структурно-чувствительных свойств.

Представляя собой реальные кристаллы, эмульсионные зерна могут содержать два типа локальных нарушений: собственные дефекты решетки и примесные — инородные включения (примесные центры). Поэтому для теоретических и прикладных задач важно знать стадии и механизм образования тех и других локальных нарушений.

3. Две стадии созревания фотографической эмульсии

Формирование твердой фазы эмульсии осуществляется, как правило, в две стадии созревания, отличающиеся по своей физико-химической природе. Доказано [4], что первое созревание представляет собой кристаллизационный процесс, что легко обнаружить по изменению дисперсности твердой фазы. В случае относительно малодисперсных (негативных) эмульсий этот процесс во втором созревании экспериментально не наблюдается.

Опыты [5] очень продолжительного второго созревания (до 14-ти часов) подтвердили неизменяемость дисперсности твердой фазы в этой стадии. Однако, как было показано [6], эта закономерность действительно справедлива только для малодисперсных эмульсий (при среднем размере микрокристаллов $\sim x = 0,5 \mu^2$). В случае же очень мелкозернистых эмульсий во втором созревании наблюдается отчетливое изменение дисперсности твердой фазы (например на протяжении 6-ти часов созревания значение x изменилось от 0,05 до $0,11 \mu^2$),

В этом данный процесс усиливается с повышением дисперсности эмульсии. Образование твердой фазы эмульсии производится обычно путем реакции двойного обмена. Следовательно, существенным для этой реакции является предохранение частиц галогенида серебра от аглоляции и коагуляции. Эту функцию выполняет желатина, молекулы которой прочно адсорбируются на поверхности эмульсионных микрокристаллов [7]. Прочность адсорбции объясняется, по всей вероятности, образованием координационных связей в результате донорно-акцепторного взаимодействия между функциональными группами желатины и реакционноспособными дефектами кристаллической решетки.

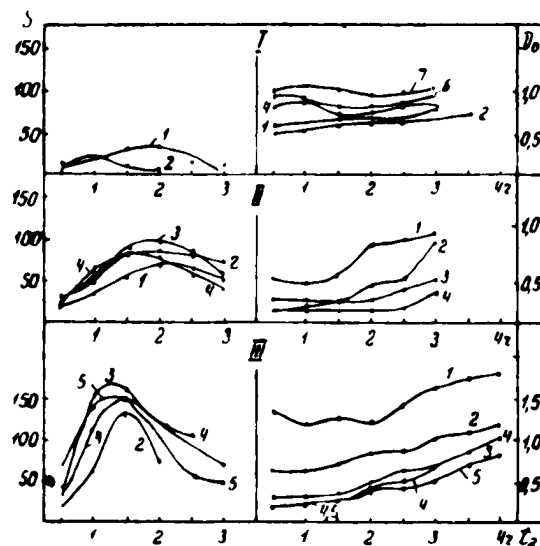


Рис. 1. Изменение фотографических свойств эмульсии при отсутствии желатины в первом созревании (Михайлова)

I—амниотическая AgBr — эмульсия, эмульсификация—1 мин. и первое созревание без желатины—30 мин., затем вводится желатина и продолжается первое созревание; II—амниотическая AgBr—эмульсия, эмульсификация—1 мин. без желатины, затем продолжается созревание с желатиной; III—AgBrI — эмульсия, эмульсификация 1 мин. без желатины, затем продолжается созревание с желатиной. Время первого созревания с желатиной: 1. 15 мин.; 2. 30 мин.; 3. 1 час; 4. 2 часа; 5. 3 часа; 6. 4 часа; 7. 6 часов. Концентрация желатины в первом созревании—2,3%; Концентрация желатины во втором созревании— T_{10} .

Специально поставленные нами опыты показали, что желатина осуществляет защитную функцию, если она присутствует в стадии первого созревания с начала роста эмульсионных микрокристаллов. Если даже короткое время (например 5 минут) первое созревание проводить без желатины, затем ввести желатину и продолжать созревание (например 30 минут), то с самого начала второго созревания наблюдается сильная вуаль. Последняя уменьшается с сокращением времени первого созревания без желатины и удлинением созревания с желатиной (см. экспериментальные данные на рис. 1).

Таким образом, молекулы желатины не заполняют, очевидно, всей поверхности микрокристаллов, хотя и образуют вокруг них защитную

оболочку (сетку) [8]. Этим объясняется свободный рост кристаллов и вторичные адсорбционные явления, наблюдаемые в обеих стадиях созревания.

4. Возникновение дефектов решетки в эмульсионных микрокристаллах

Хотя при формировании эмульсионных микрокристаллов условия стесненного роста отсутствуют, существует ряд причин, ведущих к возникновению субструктуры, которая, вероятно, в некоторой степени подобна блочной в макрокристаллах. Образование зародышей и рост микрокристаллов галогенидов серебра протекают с некоторыми различиями в зависимости от условий среды (соотношение галогенидов, концентрация реагентов, температура и др.). Можно указать на следующие типичные случаи.

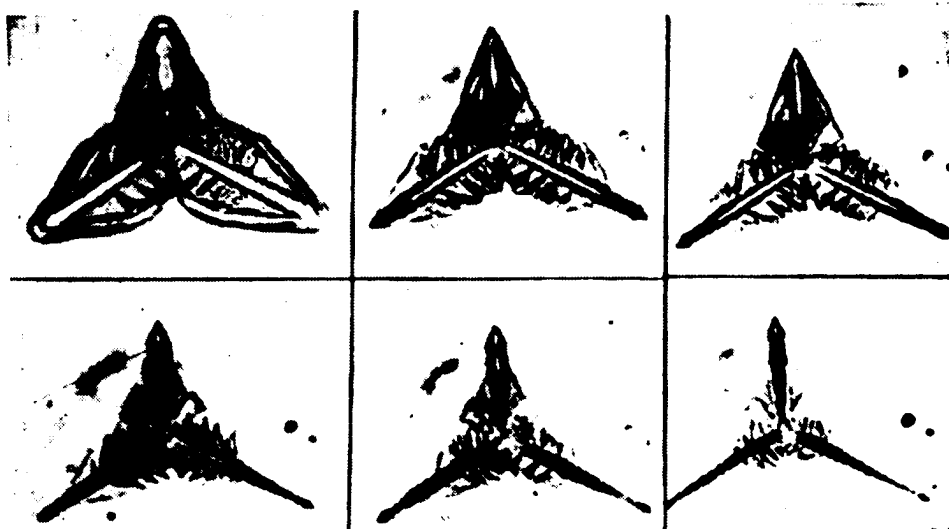


Рис. 2. „Травление“ 1%-ным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ кристалла AgBr , выросшего из скелетного образования. Фотографирование производилось каждые 3—5 мин.; увел. 2000 $\times$ (Крауш [16])

Во-первых, рассмотрим характер начала роста кристалла от зародыша в виде скелетного образования. Заполнение в этом случае пустот между направлениями наибольшего роста при незначительном несовпадении плоскостей бокового роста может привести к возникновению в стыках дефектных зон. Если направления наибольшего роста расположены под углом в 120° , как это наблюдается у бромистого серебра, то дефектные зоны будут, очевидно, находиться между основными осями роста. Следовательно, наиболее искаженными у вырастающих таким образом кристаллических табличек будут выходы зон беспорядка на боковые грани (ребра). В качестве примера на рис. 2 показан микрокристалл бромистого серебра, выросший в аммиачном растворе от скелетного образования, у которого под влиянием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в результате постепенного растворения, начинавшегося в дефектных местах) действительно обнаружена описанная выше картина. Для

иллюстрации подобного явления у эмульсионных микрокристаллов на рис. 3 приведены микрофотографии [3, 9, 10], показывающие травление в начальной стадии проявления таких кристаллов. Здесь также характерно закономерное расположение на боковых гранях «слабых» мест, с которых начинается травящее действие проявляющего раствора.

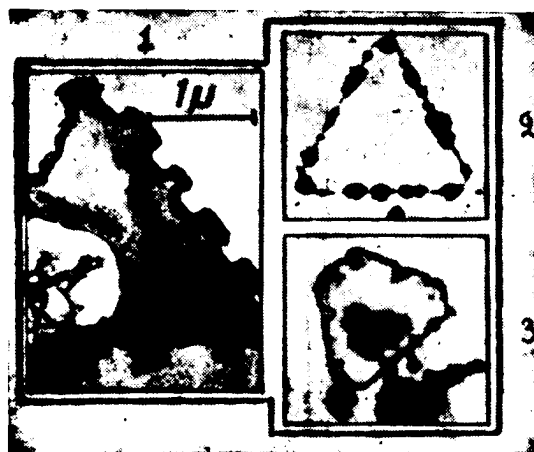


Рис. 3. „Травление“ эмульсионных микрокристаллов, наблюдаемое в начальной стадии проявления.

Слева 1—электронная микрофотография с угольной реплики (Клейн [4]); справа 2—микрофотография, лин. увел. 3150 × (Эванс, Митчелл [5]); справа 3—микрофотография, лин. увел. 2000 × (Чибисов [6]).

Второй случай — это образование в начальной стадии осаждения твердой фазы аморфных сфероидальных частиц. На рис. 4 приведены электронные микрофотографии [11], показывающие подобную картину для случая бромосеребряной эмульсии. По мере роста такие частицы становятся все более неустойчивыми, пока с некоторого момента не начнется быстрая внутренняя кристаллизация. В результате образовавшиеся эмульсионные зерна содержат множество дефектов, которые при дальнейшем быстром росте не успевают подвергнуться рекристаллизации и остаются, следовательно, внутри кристаллов. Этот путь формирования твердой фазы подтверждается наблюдавшейся картиной поведения эмульсионных микрокристаллов при глубоком фотолитическом или коротком проявлении скрытого изображения [10] (см. рис. 5). Поскольку при таком образовании эмульсионных микрокристаллов наиболее несовершенной оказывается центральная часть, то, очевидно, в ней и должны сосредоточиться в первую очередь вторичные процессы, что хорошо видно из прилагаемых микрофотографий.

Третья причина образования дефектов в эмульсионных микрокристаллах возникает в условиях остwaldовского созревания: при относительно высоких пересыщениях отложение вещества происходит полимолекулярными слоями, что ведет к появлению различных нарушений. Поэтому кристаллические грани не бывают идеальными, и их анизотропия может быть обнаружена путем травления. На рис. 6 показано травление раствором сульфита натрия кристаллов AgBr в

виде пирамиды и таблички [12]. В первом случае здесь возникают ступеньки, воспроизводящие послойный рост кристалла; во-втором — травление идет перпендикулярно боковым граням, что легко понять, если представить себе образование таблички сечением пирамидального кристалла. Подобную картину можно наблюдать также у эмульсионных микрокристаллов. Рис. 7 иллюстрирует топографию начала проявления [3, 10, 13], соответствующую описанному механизму роста кристаллов в стадии остальдовского созревания.

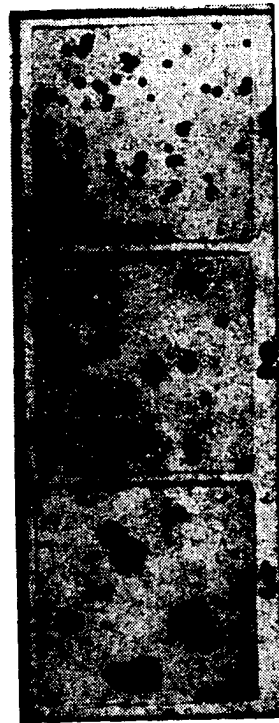


Рис. 4. Иллюстрация роста эмульсионных микрокристаллов от первоначальных аморфных сфероидальных частиц. Электронные микрофотографии (лин. увел. 6000×) аморфных сфероидальных частиц AgBr (аммиачная эмульсия, 30% избытка KBr; 1—1,5 мин. созревания при 35°, 2—5 мин. созревания при 35°, 3—60 мин. созревания при 35° + 60 мин. созревания при 70°; Жарков [7])

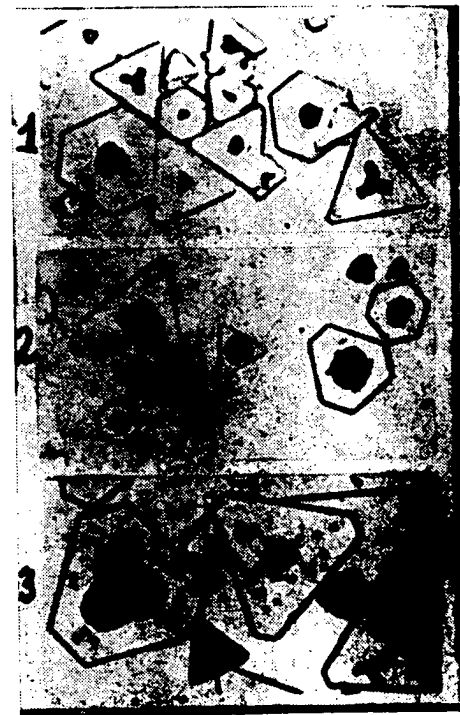


Рис. 5. Микрофотографии кристаллов после неполного проявления

1—кислый физический проявитель и 2—метогидрохиноновый поверхностный проявитель, лин. увел. 1875×; 3—метогидрохиноновый проявитель с тиосульфатом натрия после разрушения поверхностного скрытого изображения хромовой кислотой, лин. увел. 2625×; Эванс и Митчелл [5]

Таким образом, изложенные соображения говорят о том, что эмульсионные микрокристаллы должны содержать многочисленные дефекты решетки, образование которых начинается с первого момента осаждения твердой фазы, а выходы наружу определяют состояние поверхности кристаллов к началу второго созревания.

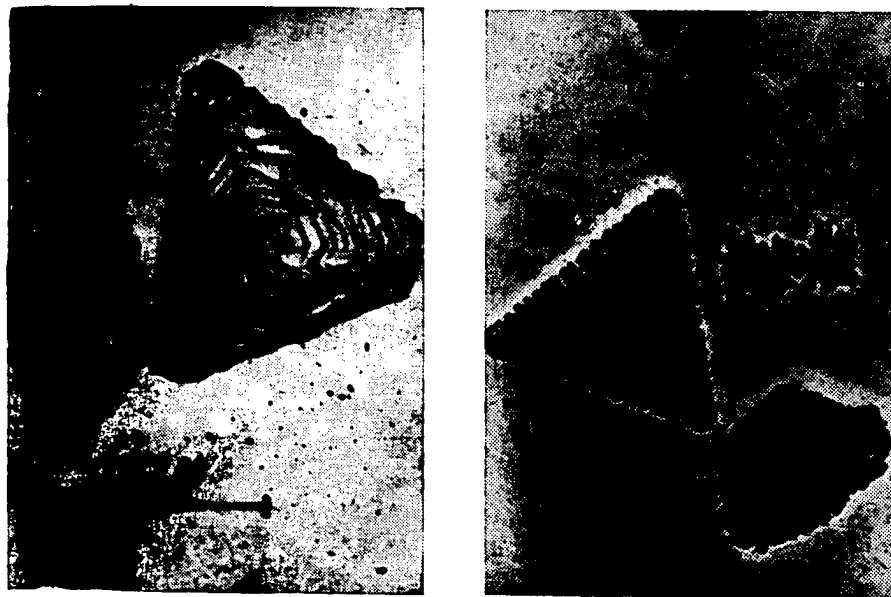


Рис. 6. Иллюстрация роста микрокристаллов AgBr путем отложения вещества полимолекулярными слоями
Электронные микрофотографии после «травления» раствором Na_2SO_3 (угольные реплики; Клейн [8])



Рис. 7. Топография начала проявления эмульсионных микрокристаллов, объясняемая послойным отложением вещества при росте кристаллов

1—электронная микрофотография AgBr-кристалла (угольная реплика; Клейн, Матейек [9]); 2—микрофотография (лин. увел. 3450×) после интенсивного освещения и проявления поверхностным метолгидрохиновым проявителем (Эванс, Митчел [5]); 3—микрофотография (лин. увел. 2500×) после короткого проявления нормальным метолгидрохиновым проявителем (Чибисов [6])

5. Топохимические реакции в стадии второго созревания

Для понимания природы фотографической чувствительности *очень* важным явилось исследование Сведберга [14], в котором доказано, что первые следы проявления возникают на поверхности *эмульсионных* кристаллов. Позднее было установлено, что существует *также* внутреннее скрытое изображение [15].

Поскольку во втором созревании сравнительно мало дисперсных (негативных) эмульсий, рост кристаллов практически прекращается, а вместе с тем наблюдается значительное увеличение светочувствительности (иногда более чем на два порядка величины), естественно считать, что здесь происходит благоприятное изменение *состояния* поверхности микрокристаллов. Отсутствие при этом каких-либо *видных* изменений выдвинуло предположение о микрохимическом характере совершающихся здесь процессов. Из новых данных, подтверждающих значение состояния поверхности, можно указать на *опыты* придания макрокристаллу AgBr поверхностной светочувствительности путем его химической обработки, образующей на поверхности *некоторые* продукты реакции [16].

Доказательством химического характера второго созревания является окислительная десенсибилизация [17]: если ввести в эмульсию во втором созревании (около $S_{\text{макс}}$) окислитель (например $K_3[Fe(CN)_6]$), наблюдается скачкообразное уменьшение светочувствительности и вуали, что объясняется разрушением первоначальных продуктов *топохимических* реакций.

Другим доказательством химического характера второго созревания может служить [18] усиление, в связи с увеличением продолжительности последнего, длинноволновой светочувствительности (за пределами полосы поглощения AgBr). Такое изменение спектральной светочувствительности происходит как следствие образования *продуктов* реакций, вызывающих эффект, подобный оптической сенсibilизации.

Основной источник топохимических реакций во втором созревании заключается в фотографически активных примесях желатины. Подтверждается это необратимым связыванием ионов серебра, если раствор желатины и нитрата серебра выдерживать при повышенной температуре [19].

Следовательно, во втором созревании активные компоненты желатины адсорбируются на микрокристаллах и в результате последующих химических превращений вызывают изменение состояния их поверхности. Вследствие наличия на кристаллических гранях локальных нарушений, можно сделать вывод, что топохимические процессы происходят на неоднородной поверхности.

Известно, что грани кристаллов имеют участки с различной реакционной способностью — на это указывают наблюдения роста и растворения граней. Химические реакции на кристаллических гранях следует рассматривать как явление, аналогичное растворению. Можно предположить, что реакции будут особенно затруднены на зеркальных, весьма совершенных гранях, получающихся, например, при сколе по плоскости спайности. Действительно, опыты показывают, что плоскость скола монокристалла цинка долгое время не окисляется, а хорошо сколотый по спайности кристалл исландского шпата не реагирует с соляной кислотой. Однако достаточно на такую грань нанести легкую царапину, как начинается химическая реакция [20].

В связи с этим интересными являются опыты [21] введения в конце первого созревания в эмульсионную среду веществ, растворяющих AgBr (см. таблицу 1).

Таблица 1
Влияние на свойства эмульсии соединений, реагирующих с AgBr

Вещества, вводимые в конце первого созревания	Оптимальное количество г-экв. $\times 10^7$ на 1 г Ag	Светочувст- вительность (эк сек), —1 S	Плотность вуали (D_0)
Гиозинамин	7,5	490	0,28
Роданид калия	4,0	460	0,10
Сульфит натрия	40,0	430	0,26
Гиосульфат натрия	120,0	540	0,27
Контрольная эмульсия	—	250	0,18

Причина наблюдавшегося эффекта заключается, по всей видимости, в травящем действии вводимых веществ, в результате чего возникают особо реакционноспособные места, где легче происходит химическая сенсбилизация, т. е. образование на поверхности микрокристаллов полезных при экспонировании продуктов.

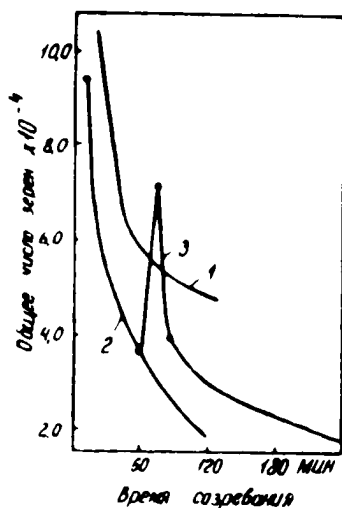


Рис. 8. Изменение общего числа зерен (микрокристаллов) в зависимости от времени первого созревания

1 — одиночная эмульсификация (полный объем соли серебра прибавлен сразу); 2 — одиночная эмульсификация (0,6 объема соли серебра прибавлено сразу); 3 — дополнительно при $t_1 = 60$ мин. введено 0,4 объема соли серебра (Михайлова)

Та же причина заключается в применении медленной или дробной эмульсификации. Этими приемами поддерживается более высокое пересыщение в маточном растворе ближе к концу первого созревания с целью увеличения дефектов и создания менее совершенной поверхности микрокристаллов. На рис. 8 приведена [22] кривая изменения общего числа эмульсионных зерен с увеличением времени первого созревания при непрерывной и дробной эмульсификации: пик на кривой указывает на мгновенно увеличившееся после второй эмульсификации число частиц. Последние вскоре исчезают — частично растворяются, частично же оседают в виде зародышей на гранях крупных микрокристаллов, создавая локальные нарушения.

6. Образование и химическая природа примесных центров

В связи с топохимическими превращениями, обнаруженными на стадии второго созревания, встает очень важный вопрос о химической природе продуктов реакций. Хотя несомненно, что второе созревание начинается с адсорбции активных примесей желатины на эмульсионных микрокристаллах, необратимость связывания ионов серебра желатиной указывает на вероятное наличие последующих собственно химических реакций. Более того, имеются экспериментальные данные [23], показывающие малозаметное влияние на светочувствительность адсорбированных веществ (см. таблицу 2).

Таблица 2

Влияние десорбции примесных соединений желатины
на светочувствительность эмульсии

Условия обработки эмульсионных слоев	Максимальная светочувствительность ($S_{\max}$)		
	Контрольный метод	Введено в эмульсию в 50 мл — 4 мл 2н. KBr	Введено в эмульсию в 50 мл — 4 мл 3н. KBr
Без дополнительной промывки перед экспонированием	125	40	25
С дополнительной промывкой в 0,001Н. KBr	120	115	105

Анализами установлено, что бромистый калий заметно уменьшает или полностью удаляет сернистые соединения. Однако десорбция этих соединений, удержанных поверхностью твердой фазы, вызывает лишь незначительное изменение $S_{\max}$ при условии, если отмыть ионы брома, замедляющие проявление.

Изучение начальной стадии фотолиза и проявления эмульсионных микрокристаллов в сравнении с химическим образованием скрытого изображения под действием восстановителей привело к предположению о существовании инородных включений (примесных центров), образующихся при химическом созревании [24]. Вначале была высказана гипотеза о серебряной природе центров, позднее более конкретные результаты были опубликованы Шеппардом о сернисто-серебряных центрах светочувствительности [25]. В качестве одного из доказательств приводился следующий модельный опыт [26]: на эмульсионные микрокристаллы (на предметном стекле) действовали раствором тиозинамина, а затем соды. После второй обработки при рассмотрении в микроскоп на поверхности кристаллов появились черные точки. Кроме того, было доказано, что тиозинамин образует с AgBr комплексное соединение, которое в щелочной среде распадается с выделением Ag_2S . Ряд подобных опытов, вместе с микрохимическим анализом лабильной серы в желатине [27] и на твердой фазе эмульсии [28] привел к теории сернистосеребряных центров. Однако Шеппард [29] не отрицал возможности образования серебряных центров, высказывая мнение, что сернистое серебро облегчает восстановительную сенсibilизацию. Такая дуалистическая точка зрения широко развивается в настоящее время.

При решении вопроса о химической природе примесных центров весьма ценные выводы могут быть сделаны из сопоставления кинетики накопления серебра и серы с изменениями светочувствительности и ростом вуали. Было показано [30], что между кинетикой удерживания серы (принимавшегося как образование сернистого серебра) и изменениями светочувствительности и плотности вуали при химическом созревании не удается обнаружить какую-либо ясно выраженную зависимость. В отношении же взаимосвязи между негалоидным серебром и фотографическими свойствами установлена постоянно повторяющаяся закономерность: во-первых, кинетические кривые негалоидного серебра и плотности вуали подобны друг другу и имеют совпадающий по времени индукционный период, а во-вторых, светочувствительность проходит через максимум, положение которого соответствует концу индукционного периода. Никакие изменения условий первого и второго созревания (в случае относительно низкодисперсных эмульсий) не нарушают сопряженности трех процессов.

Существование сопряженности еще более убедительно подчеркивается ходом температурной зависимости [31]: в одних случаях существует сопряженность между всеми тремя процессами, в других наблюдается некоторое отличие температурного коэффициента для негалоидного серебра, что можно объяснить явлением, аналогичным модифицированию контактов.

Таким образом, строгая сопряженность между изменением светочувствительности и вуалеобразованием, а также наличие подобия между кривыми вуали и серебра свидетельствуют о том, что изменение указанных фотографических величин вызвано протеканием одного процесса — восстановительного.

Для кинетических кривых негалоидного серебра весьма характерны небольшие колебания высоты «площадки», выражающей индукционный период. Содержание негалоидного серебра в этой области не выходило за пределы $1,0 \cdot 10^{-6}$ — $2,0 \cdot 10^{-6}$ г-экв. на 1 г желатины. В связи с этим было сделано предположение [32], что основную массу негалоидного серебра в стадии индукционного периода составляют серебряножелатиновые комплексы, обладающие большой прочностью [7, 8].

Другая часть кинетической кривой негалоидного серебра, имеющая автокаталитический характер, выражает, по всей вероятности, накопление свободного серебра, когда его количество превышает содержание серебряножелатиновых комплексов. Это подтверждается следующими наблюдениями: 1) установлено [33] совпадение предельного количества серебра в микроанализах твердой фазы и опытах взаимодействия нитрата серебра с желатиной; 2) показано [34] сокращение индукционного периода для негалоидного серебра, при введении в конце первого созревания в эмульсию восстановителя, что подтверждает автокаталитический механизм восстановительного процесса; 3) показано [35], что при введении в начале второго созревания соли золота автокаталитический «скачок» на кривой негалоидного серебра исчезает.

Таким образом, свободное серебро начинает обнаруживаться с началом резкого роста вуали. Отсюда очевидно, что подобие кинетических кривых негалоидного серебра и вуали указывает на серебряную природу центров вуали. Вместе с тем одинаковый ход температурной зависимости для светочувствительности и вуали указывает на ту же природу примесных центров, ответственных за величину светочувстви-

тельности. К этому следует добавить, что температурная зависимость для серы (сернистого серебра) имеет иной характер [36] — состоит из пересекающихся прямых (см. рис. 9).

Другим веским доказательством серебряной природы примесных центров могут служить спектрофотометрические данные исследований Е. А. Кириллова и его школы [37, 38]. При помощи дифференциального метода большой степени точности было показано сходство примесного спектра фотохимически окрашенных эмульсионных слоев,

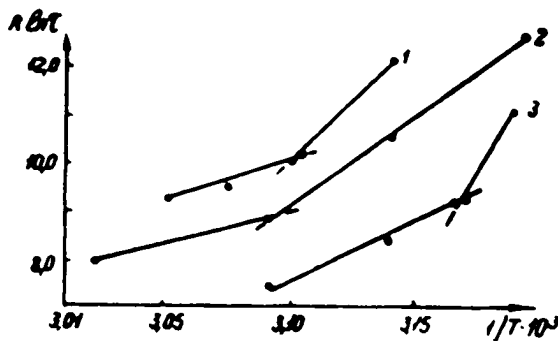


Рис. 9. Температурная зависимость удерживания лабильной серы (предположительно в виде Ag_2S) твердой фазой эмульсии при разных образцах желатины (Михайлова)

первичных центров, центров скрытого изображения и напылений серебра в вакууме. Было, кроме того, обнаружено [39, 40] фотохимическое «выцветание» (разрушение примесных центров) у слоев, окрашенных облучением или содержащих лишь первичные центры.

7. Роль сернистых сенсibilизаторов при созревании эмульсии

Хотя примесные центры, активные в фотографическом отношении, по всем данным, имеют серебряную природу, тем не менее при химическом созревании важную роль играют также сернистые соединения, ускоряющие этот процесс. Такая вспомогательная функция сернистых соединений, способных взаимодействовать с AgBr , иллюстрируется данными в таблицах 1 и 2.

Вместе с тем следует подчеркнуть, что сопоставление химико-фотографических и спектрофотометрических данных не позволило [34, 41] обнаружить какого-либо различия в свойствах примесных центров, получающихся при действии на эмульсии восстановителей и сернистых сенсibilизаторов. Это дает основание заключить о физической тождественности примесных центров, образующихся в разных условиях, и единства двух видов химической сенсibilизации.

При исследовании искусственной сернистой сенсibilизации была обнаружена [42] сложная функция соединений с лабильной серой (сенсibilизаторов Шеппарда). Поскольку эти вещества обладают сродством к ионам серебра, они должны прежде всего оказывать травящее действие на эмульсионные микрокристаллы. Кроме того, в щелочной среде может происходить распад поверхностных комплексов с освобождением ионов S^{2-} . При условии небольшой concentra-

ции эти ионы вступают в топохимическую реакцию в «слабых» местах кристаллической поверхности, т. е. у выходов локальных нарушений решетки. Так как сродство иона серы ко второму электрону отрицательно (-6 ± 2 эв), можно предположить [43], что произойдет передача электрона от иона S^{2-} к слабо связанному с решеткой иону серебра по схеме: $S^{2-} + Ag_0^+ \rightarrow S^- + Ag$. Если же концентрация ионов серы велика, образуются частицы собственно сернистого серебра в виде новой фазы, что приводит к десенсибилизации и росту вуали [44]. Возможно, что границей между сенсibiliзирующим и десенсибилизующим эффектом является предел растворимости Ag_2S в виде молекул и комплексов. В связи с этим следует обратить внимание на работу [45], в которой изучалось взаимодействие микрокристаллов бромйодистой эмульсии с тиомочевинной. В этой работе было показано, что образование объемных частиц сернистого серебра вызывает вуаль, тогда как его мономолекулярный слой повышает длинноволновую светочувствительность без заметного вуалеобразования. Эти результаты указывают, что полезное действие Ag_2S наблюдается при условии, если оно не образует самостоятельной фазы. Однако мономолекулярный слой Ag_2S , строго говоря, следует рассматривать как адсорбированные ионы S^{2-} , которые вследствие слабой связи одного из электронов могут образовывать, как показано в приведенной схеме, серебряные центры.

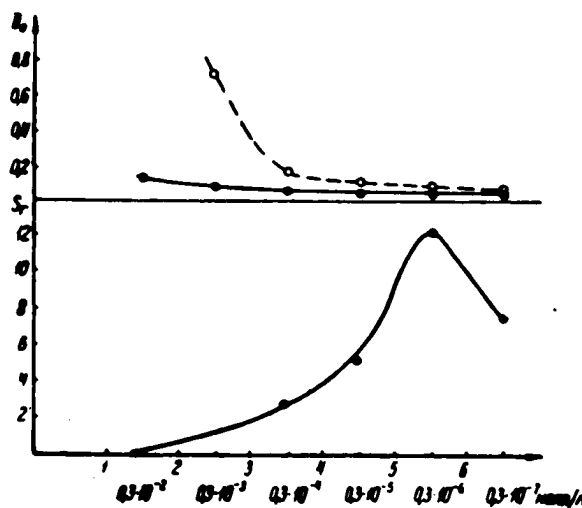


Рис. 10. Влияние обработки тонких слоев липмановской эмульсии в растворах тиомочевинной разной концентрации ($pH = 10$)

S_r — относительная светочувствительность; —•—•— D_0 — видимое потемнение; —○—○— D_0 — после проявления, по оси абсцисс — концентрация тиомочевинной моль/л (Броун [10])

Для подтверждения высказанных предположений на рис. 10 изображены результаты [46] химической сенсibiliзации слоев липмановской эмульсии в растворе тиомочевинной разной концентрации (при $pH = 10,17$). Кроме того, найдено, что наивысшая светочувствительность достигается при концентрации тиомочевинной порядка 10^{-6} моль/л, что, по некоторым данным [47], соответствует растворимости молекулярного Ag_2S .

К сказанному следует еще добавить, что применяемый для улучшения качества желатины тиосульфат натрия вызывает ускорение химического созревания в нейтральной или слабокислой среде лишь в результате травящего действия на твердую фазу эмульсии. Это вытекает не только из спектрофотометрических данных [44], но также из кинетики изменения длинноволновой (примесной) светочувствительности под действием тиосульфата натрия [48]. Из рис. 11 видно,

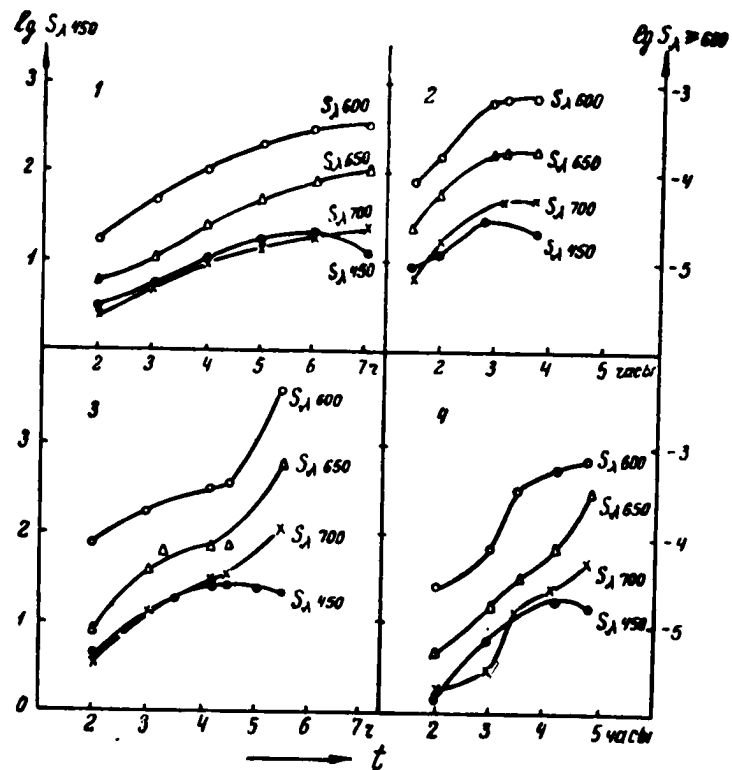


Рис. 11. Изменение спектральной светочувствительности — «синей» $S_{\lambda} = 450$ $m\mu$ и длинноволновой — $S_{\lambda} = 600$ $m\mu$; 650 $m\mu$ и 700 $m\mu$.

1 — контрольная эмульсия; 2 — введен тиосульфат натрия; 3 — введена тиомочевина; 4 — введен гидразинсульфат (Варшавер)

что тиосульфат натрия вызывает лишь ускорение химического созревания, тогда как тиомочевина и гидразин, кроме ускорения, обнаруживают эффект резкого повышения длинноволновой светочувствительности с некоторого момента второго созревания, что является, вероятно, следствием их центрообразующего действия. Поэтому можно предположить, что в обычных условиях второго созревания тиосульфат натрия не образует ионов S^2 .

8. Участие желатины в процессах созревания эмульсии

Желатина — один из весьма важных факторов, оказывающих влияние на свойства эмульсии. Ее действие легко обнаруживается, если соблюдать одинаковый режим первого и второго созревания. В этих процессах желатина принимает участие в трех направлениях:

во-первых, оказывает защитное действие на твердую фазу эмульсии; во-вторых, может влиять на кристаллизационный процесс и, в-третьих, обуславливает химическую сенсibilизацию.

При решении вопроса о причинах такого сложного влияния желатины необходимо иметь в виду два вида ее компонентов: макрокомпоненты, т. е. белковые молекулы, входящие в состав желатины, и микрокомпоненты — ее примеси, обладающие фотографической активностью. Первая функция желатины осуществляется ее белковыми молекулами, которые, по-видимому, обладают сильно выраженной селективностью по отношению к галогенидам серебра. На это указывает сохранение защитных свойств желатины после удаления из нее примесей (например электродиализом) и чрезвычайно прочная связь адсорбированной желатины [7, 8]. Вместе с тем, окисление желатины (например, перекисью водорода) вызывает значительное ослабление ее защитных свойств [49], что проявляется в осаждении твердой фазы при поливе эмульсии на стекло и о чем свидетельствует явление необратимой дезактивации. Последняя указывает, что в этом случае происходит, вероятно, не только окисление примесных веществ, но и разрушение функциональных групп ее белковых молекул.

Нужно заметить, что защитная функция желатины распространяется не только на начальную стадию образования твердой фазы эмульсии, но проявляется и в процессах химической сенсibilизации. Так, в отсутствие желатины во втором созревании наблюдается резко отличное поведение совокупности эмульсионных микрокристаллов по сравнению с нормальным созреванием [50]. В этом случае весьма характерным является резкий рост вуали, т. е. быстрое перерастание центров в каталитически активные. Иными словами, в присутствии желатины этот процесс значительно замедляется, способствуя росту светочувствительности эмульсии.

Две другие функции желатины определяются, по-видимому, главным образом активными ионогенными примесями. Это доказываются тем, что удаление примесей при помощи электродиализа или ионообменных смол делает различные образцы желатины одинаковыми в смысле их влияния как в первом, так и втором созревании [51, 52]. Микрохимический анализ подтверждает дезактивацию, т. е. отсутствие в обработанных указанными способами желатинах активных примесей.

Если применить пятикамерный электродиализатор, примеси желатины можно выделить в виде двух фракций — катодной и анодной. Их анализ и фотографическое испытание показали, что катодная фракция содержит вещества, тормозящие кристаллизационный процесс и химическое созревание, тогда как анодная фракция содержит три типа активных примесей: вещества, ускоряющие химическое созревание, соединения с лабильной серой и восстановители [51]. На рис. 12 приведены кинетические кривые светочувствительности и вуали для контрольной эмульсии и опытных эмульсий, в которые были введены растворы катодной и анодной фракций, выделенные из высокоактивной («быстрой»), средней по активности и малоактивной («медленной») желатины. Из смещения кривых видно, что в первой желатине преобладают ускорители, а в малоактивной — тормозители созревания.

Из активных примесей желатины на скорость химического (второго) созревания влияют две группы веществ, имеющих наибольшее

сродство к ионам серебра и образующих с ними термически устойчивые комплексы. Установлена [53] следующая зависимость скорости созревания от концентрации этих веществ: $\tau_0 = K\tau$, где $K = \frac{A}{B}$ — коэффициент активности желатины (отношение количеств ускорителей A и тормозителей созревания B); τ и τ_0 — время достижения $S_{\max}$ соответственно при данной желатине и для $K=1$; τ_0 является константой при соблюдении постоянства условий получения эмульсий. Весьма важным аргументом в пользу такого толкования активности желатины является та характерная особенность, что ускорители и тормозители имеют противоположную электрохимическую природу, с чем, вероятно, связано их противоположное фотографическое действие.

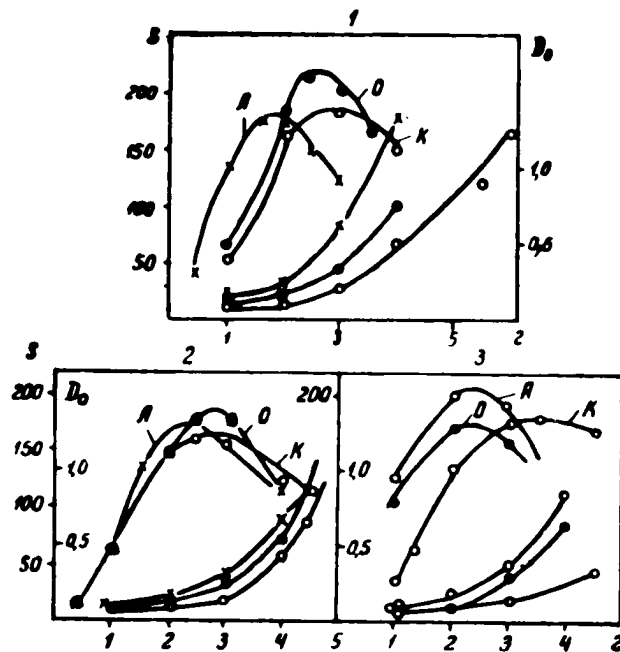


Рис. 12. Действие на процесс второго созревания катодной (K) и анодной (A) фракций из желатины „быстрой“ (1), „средней“ (2) и „медленной“ (3); контрольный опыт обозначен „0“ (Карпова и Михайлова)

После удаления активных примесей различные желатины приобретают одинаковые свойства в отношении изменения pVg и влияния на скорость созревания (превращаются в медленно-действующие), сохраняя при этом исходное значение $S_{\max}$ [50]. На рис. 13 приведены результаты опытов, иллюстрирующие сказанное. Для опытов были взяты две желатины с резко отличными коэффициентами активности (0,05 и 0,60). С применением этих образцов в натуральном виде и после электродиализа было изучено влияние pVg во втором созревании на фотографические свойства эмульсии. Приведенные данные показывают, что удаление активных примесей, в том числе и тех, которые могут участвовать в центрообразовании (восстановителей и

сернистых соединений), делает желатины практически одинаковыми. В связи с этим очень важно отметить, что при этом сохраняется установленная сопряженность между кинетикой изменения светочувствительности, роста вуали и образования негалондного серебра. Поэтому можно предположить, что способность «зисгой» (деактивированной) желатины образовывать серебряные примесные центры заключается в том, что она является акцептором брома, т. е. образование свободного серебра можно объяснить следующей схемой: $\text{AgBr} \rightleftharpoons \text{Gel} + \text{Ag} + \text{GelBr}$. Подтверждением сравнительной легкости образования таким путем серебряных центров могут служить опыты [54] нагревания кристаллов AgBr в дистиллированной воде и образования на их поверхности серебряной пленки, что происходит, по всей вероятности, за счет бромакцепторной способности воды.

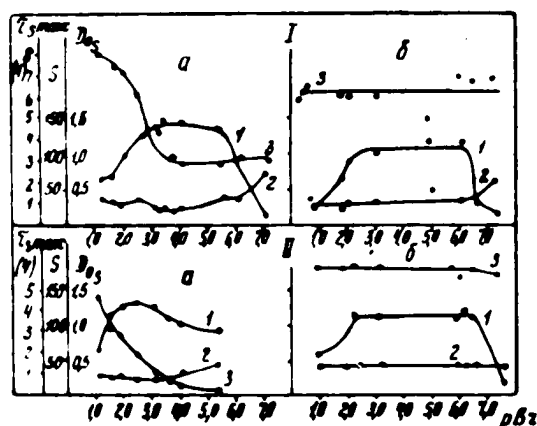


Рис. 13. Влияние $p\text{Br}$ ($p\text{Ag}$) реакционной смеси второго созревания на изменение максимальной светочувствительности $S_{\text{макс}}$, вуали D_0 (в момент достижения $S_{\text{макс}}$) и времени τ достижения $S_{\text{макс}}$ (часы) [Михайлова]

1 — желатина с коэффициентом активности $K = 0,05$; II — желатина с $K = 0,80$; а — желатина исходная; б — после электролиза. Кривые обозначают: 1 — $S_{\text{макс}}$, $p\text{Br}$; 2 — D_0 (при $S_{\text{макс}}$), $p\text{Br}$; 3 — $\tau(S_{\text{макс}})$, $p\text{Br}$ (условия первого созревания — одинаковые; $p\text{Ag} = 11,4 - p\text{Br}$)

Что касается влияния на кристаллизационный процесс, то разные образцы желатины вызывают сравнительно небольшое изменение дисперсности твердой фазы [52], причем осуществляется оно, как это видно из результатов соответствующих опытов, приведенных на рис. 14, под действием активных примесей, обладающих тормозящей функцией.

9. Спектральные свойства оптически несенсибилизированных эмульсий

Если бы светочувствительность эмульсий зависела только от оптических свойств галогенида серебра, ее спектральная область ограничилась бы собственной полосой поглощения галогенида. Однако, как показано [55], что бромистое серебро, диспергированное в желатине, обладает чувствительностью не только к лучам своего погло-

щения, но и длинноволновой светочувствительностью, резко уменьшающейся к красному концу спектра.

Изучение [56] влияния химического созревания на светочувствительность показало одинаковое время достижения максимальной общей (S_y) и «синей» ($S_{\lambda 450}$) светочувствительности и заметное отставание роста длинноволновой светочувствительности. Кроме того, S_y и $S_{\lambda 450}$ сильно зависят от содержания йодистого серебра в эмульсии, тогда как на примесную светочувствительность это влияние не оказывает.

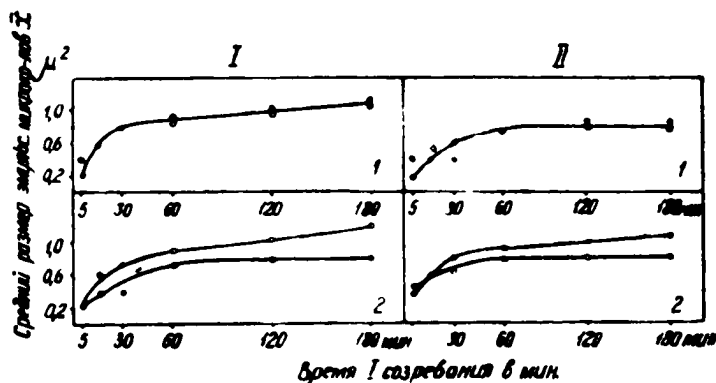


Рис. 14. Влияние ускорителей [и тормозителей химического созревания на средний размер эмульсионных микрокристаллов ($\bar{x}$) [Михайлова].

I — о — о — желатина исходная, — о — о — после электролиза; 1 — желатина (N456) с количеством тормозителей $20 \cdot 10^{-3}$ г-эка на 1 г; 2 — желатина (N482) с количеством тормозителей $35 \cdot 10^{-3}$ г-эка на 1 г. II — о — о — желатина исходная, — о — о — после дополнительного введения естественных ускорителей или тормозителей. 1 — желатина (N482) с малым количеством ускорителей ($2 \cdot 10^{-3}$ г-эка на 1 г) + естественные ускорители (звонкая фракция после электролиза желатин N456 с большим количеством ускорителей ($12 \cdot 10^{-3}$ г-эка на 1 г); 2 — желатина N456 + естественные тормозители (катодная фракция после электролиза желатин N482).

Данные экспериментов свидетельствуют о важной роли в эмульсионных микрокристаллах примесных локальных нарушений, образующихся как следствие топохимических реакций. Поэтому следовало ожидать, что изменение светочувствительности эмульсии должно зависеть в зависимости от ее примесного спектрального поглощения.

При исследовании спектрального поглощения примесных центров обнаружилась такая же тонкая структура, какая установлена при фотохимической окраске или напылении серебра в вакууме на галогенидосеребряный слой. Очень важным фактом является совпадение положений полос тонкой структуры у разных галогенидов серебра, что свидетельствует о слабой связи примесных центров с кристаллической решеткой. Отсюда следует, что серебряные центры находятся в адсорбированном состоянии во внутренних дефектных зонах и на наружной поверхности микрокристаллов [37]. Если проследить за изменением примесного спектра в процессе химического созревания, окажется, что спектральные кривые сначала равномерно повышаются, а затем понижаются со временем созревания [57].

Взаимосвязь между изменением примесного поглощения и светочувствительности изучалась [58] сопоставлением кинетических кривых: строились, с одной стороны, монохроматические кривые, показываю-

щие зависимость примесного поглощения для разных λ от времени созревания, а с другой — кинетические кривые для общей светочувствительности (см. рис. 15). Как видно из рисунка, монохроматические кривые характеризуются двумя особенностями: во-первых, для разных λ они более или менее подобны и, во-вторых, сохраняют одинаковое положение максимумов, соответствующих времени достижения $S_{\text{макс}}$. В первом созревании, при наличии подобия, монохроматические кривые в данных условиях имели два максимума, которым соответствовали также максимумы светочувствительности.

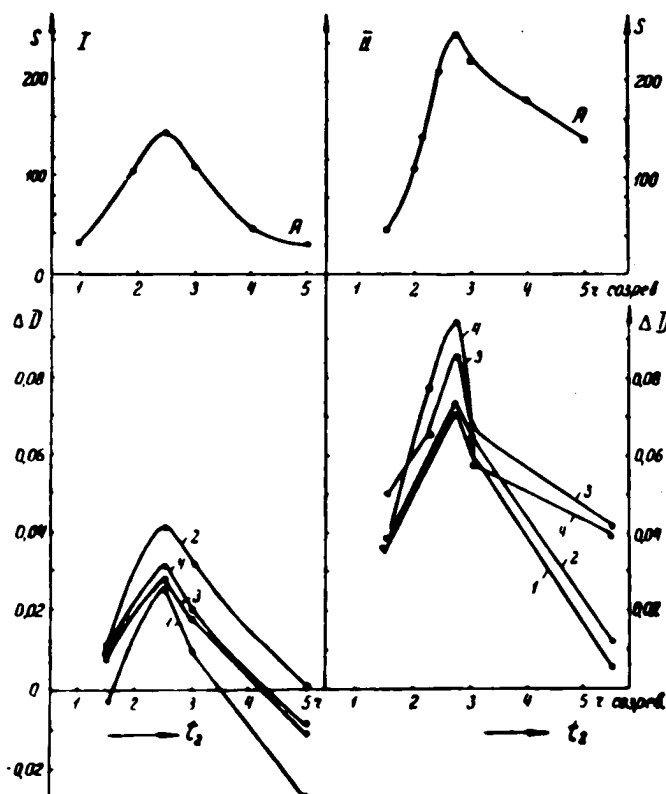


Рис. 15. Монохроматические кривые, показывающие зависимость поглощения от времени второго созревания t_2 . 1— λ 450, 2— λ 500, 3— λ 600, 4— λ 700 μm (ΔD —оптические плотности примесного спектра; кривая А показывает изменения светочувствительности S (I—бромосеребряная эмульсия, 5 мол. % AgI (Варшавер)

Подобие кривых для разных λ говорит о качественном постоянстве примесного спектра, независимо от времени созревания, т. е. об однородности первичных центров, ответственных за тонкую структуру поглощения. Существование максимумов у этих кривых свидетельствует о неодинаковом изменении при созревании концентрации этих центров. Совпадение времени достижения максимумов поглощения и светочувствительности указывает на непосредственное влияние серебряных первичных центров на $S_{\lambda 450}$ и S_{Σ} .

Отставание скорости роста длинноволновой светочувствительности, наоборот, указывает на иное происхождение светочувствительности в этой области спектра ($\lambda > 600 \text{ м}\mu$). Другим доказательством этого является то, что содержание AgI в эмульсии не влияет на длинноволновую светочувствительность, а вместе с тем вызывает увеличение концентрации первичных центров и общей (а следовательно также «синей») светочувствительности.

Неодинаковое изменение концентрации первичных центров, по-видимому, является результатом своего рода «коагуляции» их в более крупные агрегаты, что осуществляется путем миграции серебра, как это следует из наблюдения Митчелла [59]. В начале созревания накопление первичных центров превышает их «коагуляцию»; позднее вследствие ускорения последней, концентрация первоначальных частиц уменьшается и вызывает снижение обуславливаемого ими поглощения. Концентрация образующихся более крупных агрегатов (предколлоидных центров), ответственных за длинноволновую светочувствительность, значительно меньше, на что указывает очень малая величина вызываемой светочувствительности (на 4—6 порядков меньше «синей» светочувствительности). Так как спектрофотометрирование происходило на границе чувствительности применявшихся приборов, это не позволило обнаружить спектральное поглощение вторичных примесных центров.

Отличие в картине первого созревания связано, по-видимому, с кристаллизацией AgBr, вызывающей «обновление» поверхности растущих кристаллов и образование реакционноспособных мест. В этой стадии центрообразование и рост кристаллов протекают одновременно; следовательно, возникающие примесные центры (первичные и вторичные) должны оставаться во внутренних локальных нарушениях решетки.

10. Структура примесных центров и их функции

Сведения о величине и структуре примесных центров можно получить из результатов спектрофотометрического исследования золь серебра [60]. В ходе исследования, было показано, что в спектре золь серебра также обнаруживается тонкая структура, но на фоне колоколообразной кривой поглощения. При этом наблюдается ослабление или исчезновение тонкой структуры спектра без изменения фонов, если золь сливать по влажной коллоидной пленке, и появляющуюся тонкую структуру в спектре самой пленки. Такое разделение показывает, что серебро, кроме коллоидной степени дисперсности, может находиться в ином состоянии. Можно предположить, что частицы, ответственные за тонкую структуру, имеют атомно-молекулярные размеры, возможно частично, адсорбированы на ультрамикроскопических агрегатах золь серебра. Эти данные позволяют считать, что примесные серебряные центры имеют также атомно-молекулярный характер. Они находятся в равновесии с бромистом серебром, т. е. адсорбированы в дефектах решетки эмульсионных микрокристаллов. Следует заметить, что атомно-молекулярные частицы очень устойчивы в случае серебряного золь и, наоборот, весьма лабильны в отношении роста, когда они находятся в равновесии с AgBr. Если руководствоваться указанием Митчелла [61] об элементарных серебряных частицах, можно предположить, что первичными центрами являются именно такие простейшие частицы.

Таким образом, можно говорить о трех типах серебряных примесных центров: о первичных атомно-молекулярных центрах, обуславливающих уровень S_2 и $S_{7,30}$ и характеризующихся тонкой структурой спектра поглощения; о вторичных предколлоидных центрах, ответственных за длинноволновую светочувствительность, и о каталитически активных аморфных центрах проявления.

В подтверждение изложенных выводов следует указать, что существование серебра в молекулярном виде (а также меди и золота) было обнаружено в парах этих металлов спектроскопическим и масс-спектрометрическими методами [62—65]. Существование аморфных центров было показано электронографическим путем [66], причем было установлено, что появление кристаллических Ag-центров сопровождается явлениями инверсии вуали в случае созревания или соляризации при экспонировании, т. е. уменьшением каталитической активности центров.

Превращение первичных центров во вторичные и, далее, образование центров проявления происходит как при созревании эмульсии, так и при действии света. В последнем случае имеют место не только простейшие превращения по Митчеллу, но и непосредственное участие примесных центров в образовании скрытого изображения.

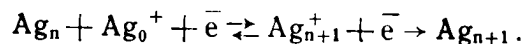
Начальные продукты первичного акта лучистой энергии, образующиеся внутри монокристаллических блоков, могут выходить на поверхность кристалла или в дефектные зоны (дислокации, контактные поверхности). Для обеспечения полезного действия фотоэлектронов необходимо присутствие в этих местах акцепторов брома и акцепторов электронов. Первые необходимы для предохранения начальных продуктов от рекомбинации, вторые — для создания центров скрытого изображения. Таким образом, уровень чувствительности микрокристаллов к лучистой энергии должен определяться двумя факторами — наличием тех и других акцепторов.

В этом сложном процессе первичные центры осуществляют, по-видимому, функцию связывания атомов брома, на что указывает следующее обстоятельство: хотя спектр поглощения с тонкой структурой этих центров распространяется на всю видимую область, их влияние ограничивается лишь собственной светочувствительностью. Поэтому можно считать, что рассматриваемые Митчеллом [67] равновесия типа $Ag_2 + Ag_0 \rightleftharpoons Ag_3^+$ сильно сдвинуты в сторону нейтральных частиц или же вовсе отсутствуют, т. е. существуют только электроно-нейтральные молекулы.

Вторичные центры, во-первых, создают длинноволновую светочувствительность за счет электронодонорной функции и, во-вторых, при достройке превращаются в центры проявления. Следовательно, они являются сублатентными центрами. Имеются данные, что такие центры могут адсорбировать слабо связанные с решеткой ионы серебра [68].

Каталитически активные аморфные центры, инициирующие проявление, представляют собой частицы серебра на пределе термодинамической устойчивости [69], готовые перейти в кристаллическое состояние, т. е. частицы с высоким энергетическим потенциалом. Эти частицы образуются при связывании фотоэлектронов положительно заряженными сублатентными центрами, близкими к состоянию, необхо-

димому для начала проявления. По Митчеллу [70] это можно представить следующей схемой:



Каталитическое действие центров проявления сводится, вероятно, к снижению энергии активации реакции восстановления, что подтверждается понижением этой величины со временем второго созревания и повышением в присутствии ингибитора вуали [71] (например бензотриазола).

Естественно предположить, что уменьшение энергии активации связано с избыточным потенциалом термодинамически неустойчивых аморфных центров. Последние вызывают начало проявления, дорастают до момента кристаллизации и вследствие выделяющейся при этом теплоты дополнительно ускоряют восстановительный процесс. Так как кристаллизация аморфной частицы происходит не сразу, вновь образующееся серебро в аморфном состоянии обеспечивает продолжение процесса до полного восстановления данного микрокристалла.

11. Влияние топографии локальных нарушений на фотографические свойства эмульсии

Изложенные представления о примесных центрах и вторичных процессах при образовании скрытого изображения можно иллюстрировать схемой (см. таблицу 3), показывающей внутреннее химическое единство фотографического процесса. Иными словами, этот сложный процесс и сопутствующие ему эффекты представляют собой ряд последовательно протекающих восстановительно-окислительных реакций и явлений перераспределения элементарного серебра в направлении постепенного уменьшения его дисперсности. Интересно отметить, что подобная последовательность превращений от атомных (через молекулярные) в коллоидные центры окраски наблюдается также в кристаллах щелочногалогенных солей, но только при высоких температурах [72].

Таблица 3
Превращения серебряных центров в фотографическом процессе



Перераспределение серебра и рост центров совершается как во внутренних дефектных зонах, так и на поверхности кристаллов. Вместе с тем для обычного процесса проявления особое значение имеют поверхностные центры. Поэтому очень важно знать, как взаимодействуют между собой внутренние и поверхностные локальные нарушения и как это отражается на фотографической чувствительности.

Так как первичные продукты действия лучистой энергии могут

выходить не только на поверхность микрокристаллов, но и во внутренние дефектные зоны, вторичные процессы совершаются, очевидно, в тех и других местах. Нетрудно понять, что при наличии слишком большой концентрации локальных нарушений последние могут оказывать вредное влияние на светочувствительность, создавая «распыленное», мало эффективное скрытое изображение. В основном такую отрицательную роль могут играть внутренние дефекты, что, действительно, подтверждается экспериментальными наблюдениями, например низкой светочувствительностью высокодисперсных эмульсий — очень мелкие микрокристаллы весьма несовершенны и поэтому поверхностная химическая сенсibilизация не в состоянии улучшить положение дела.

Такая же картина может наблюдаться у эмульсий нормальной дисперсности, особенно у бромосеребряных эмульсий при аммиачном методе и повышенной температуре первого созревания. При одинаковом времени созревания с повышением температуры выражают более крупные, но, очевидно, менее совершенные кристаллы. Это же обстоятельство должно способствовать топохимическим превращениям, ведущим к образованию в местах нарушений примесных центров. Сказанное подтверждается, во-первых, подобием кривых начальной вуали (перед вторым созреванием) и среднего размера микрокристаллов, и, во-вторых, изменением времени достижения максимальной светочувствительности в зависимости от температуры первого созревания (см. рис. 16). То и другое свидетельствует об увеличении реакционной способности более крупных микрокристаллов, как следствие их большего несовершенства. Несмотря на повышение поверхностной активности кристаллов с повышением температуры первого созревания, начальная (перед вторым созреванием) светочувствительность при этом резко падает. Объясняется это ухудшением условий образования эффективного скрытого изображения вследствие участия большого числа внутренних локальных нарушений, в том числе примесных. Поверхностная светочувствительность, создаваемая во втором созревании, не в состоянии в этом случае преодолеть внутреннюю светочувствительность, ведущую к рассредоточению скрытого изображения. Поэтому максимальная светочувствительность с повышением температуры первого созревания также падает, хотя скорость поверхностной сенсibilизации увеличивается. Описанные закономерности иллюстрируются на рис. 17.

Поведение бромойодосеребряных эмульсий с повышением температуры первого созревания отличается от чисто бромосеребряных эмульсий. В этом случае наблюдается неодинаковое изменение начальной и максимальной светочувствительности (см. рис. 18). Однако падение обеих величин при повышении температуры первого созревания, начиная от 45° — 50° , здесь также, вероятно, является следствием отрицательного влияния внутренних структурных нарушений.

Рассмотренные результаты соответствуют картине влияния на $S_{\text{макс}}$ применявшейся в первом созревании желатины. Если в этой стадии брать желатины с различным содержанием активных примесей, а второе созревание проводить на одной желатине, то $S_{\text{макс}}$ оказывается тем меньше, чем больше было внесено «загрязнений» в твердую фазу эмульсии во время первого созревания [36].

Таким образом, приведенные фактические данные достаточно убедительно показывают, какое вредное влияние может оказывать чрезмерная концентрация внутренних нарушений в эмульсионных

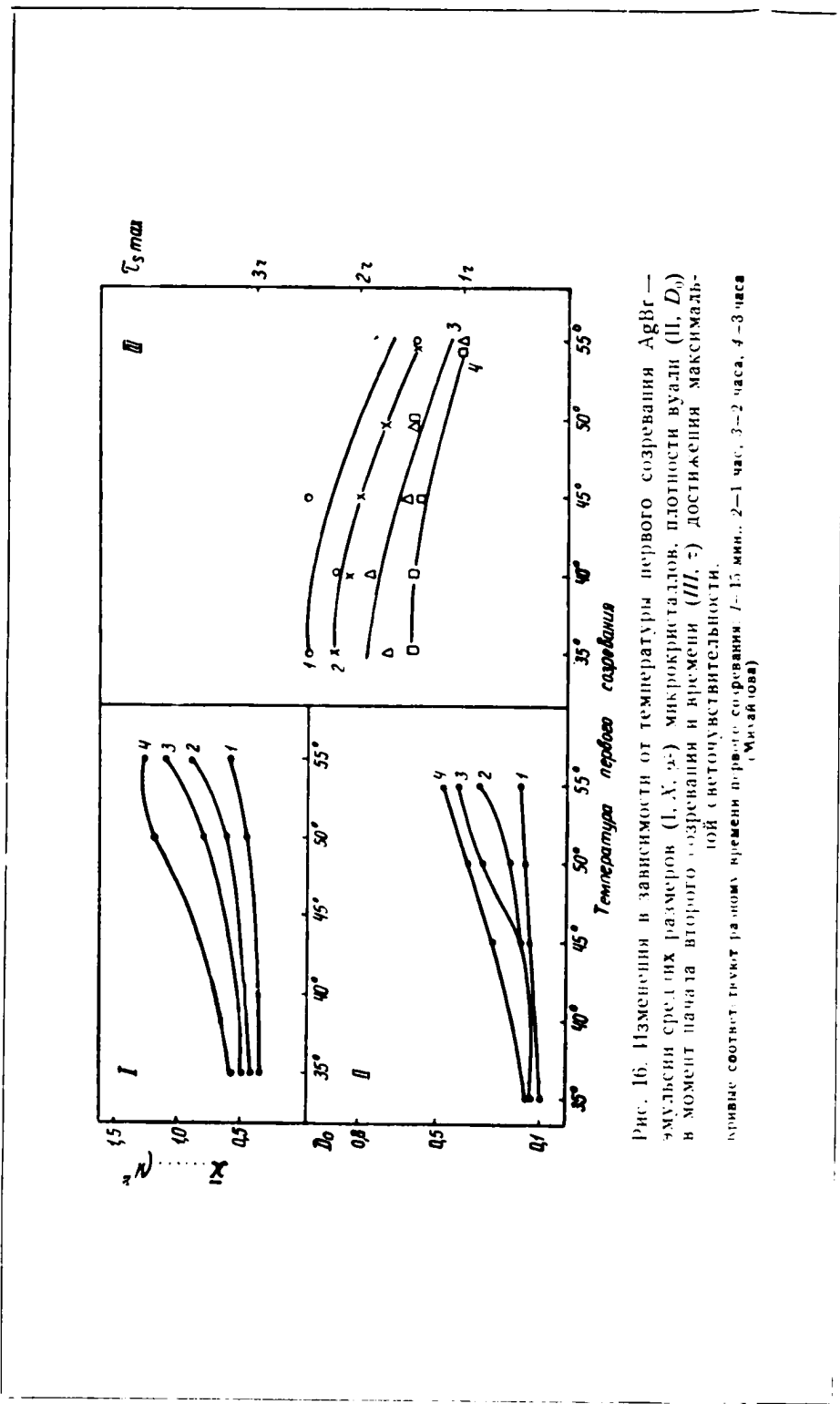


Рис. 16. Изменения в зависимости от температуры первого созревания AgBr — эмulsionи средних размеров (I, X, 2-2) микрокристаллов, плотности вуали (II, D_0) в момент начала второго созревания и времени (III, τ) достижения максимальной светочувствительности. Кривые соответствуют разным времени первого созревания: 1—15 мин., 2—1 час., 3—2 часа, 4—3 часа (Милый това)

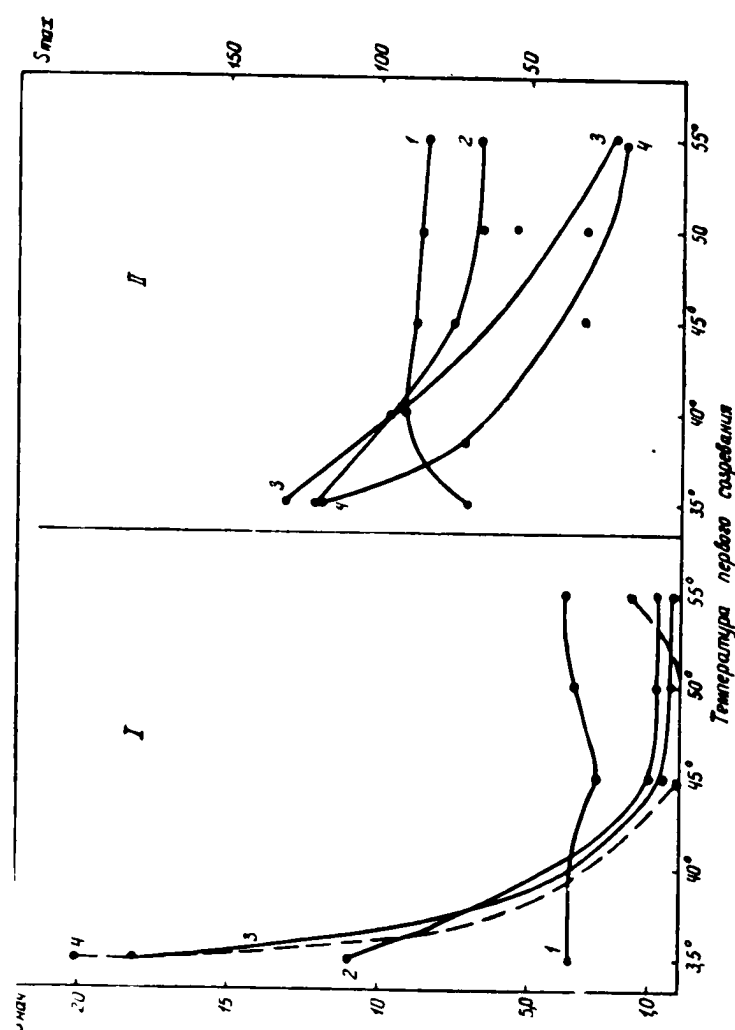


Рис. 17. Изменения в зависимости от температуры первого созревания AgBr — эмульсий начальной (I, $S_{нач}$) и максимальной (II, S_{max}) светочувствительности). Кривые соответствуют разному времени первого созревания: 1—15 мин., 2—1 час, 3—2 часа, 4—3 часа (Михайлова)

микрокристаллах. Однако вопрос, в какой степени внутреннее состояние кристаллов может оказывать положительное действие на фотографическую чувствительность, остается пока не разрешенным. Возможно, не весь внутренний объем кристалла играет положительную роль, а только какой-то подповерхностный слой. Во всяком случае,

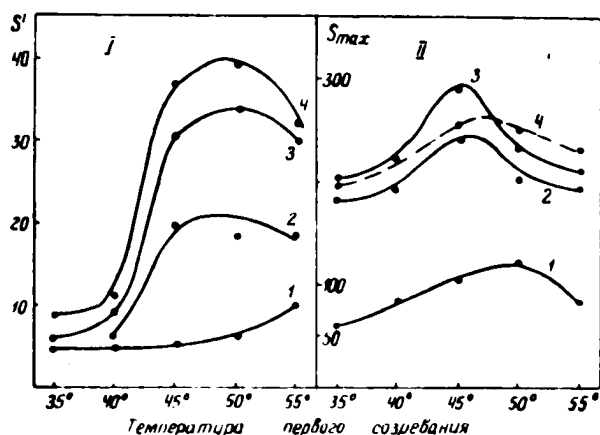


Рис. 18. Изменения в зависимости от температуры первого созревания Ag (BrI) — эмульсии начальной (I, S') и максимальной (II, S_{max}) светочувствительности.

Кривые соответствуют разному времени первого созревания: 1—15 мин., 2—1 час, 3—2 часа, 4—3 часа (Михайлова)

на практике подбор условий созревания для повышения светочувствительности эмульсий приходится решать эмпирическим путем, опираясь на некоторые общие сведения о влиянии отдельных компонентов и факторов эмульсионной среды.

12. Золотая сенсibilизация фотографической эмульсии

Сенсibilизирующее действие соли золота связано, по всей вероятности, с восстановительно-окислительным процессом, причем восстановление ионов золота может происходить двумя путями — при взаимодействии с серебряными центрами или с желатиной.

При введении соли золота в сильно вуалированную (при продолжительном созревании) эмульсию наблюдается два противоположные по эффекту, налагающиеся друг на друга процесса — устранение и повышение вуали (см. рис. 19). Путем увеличения pH и pH_г и уменьшения температуры эмульсии девуалирование после введения соли золота может быть практически устранено. Поэтому возможно, что процесс вуалирования заключается в достройке сублатентных серебряных центров за счет восстановления ионов золота под действием желатины. Тогда понижение вуали должно происходить, по-видимому, в результате «золочения» центров вуали, т. е. восстановления ионов золота за счет окисления атомов серебра. Потеря каталитической активности центров вуали может осуществляться или в результате частичного разрушения этих центров или вследствие их инактивирования после превращения под действием золота в кристаллическое состояние.

Доказательством окисления атомов серебра является пропадание автокаталитической ветви на кривой кинетики образования негалонид

ного серебра при созревании эмульсии в присутствии соли золота [35]. Кроме того, это подтверждается превращением аморфного серебряного зольа в кристаллической после прибавления соли золота в количестве, недостаточном для полного окисления серебра.

Более высокая сенсibilизирующая способность золота по сравнению с серебром может быть связана, с одной стороны, с большей энергией диссоциации молекул Au_2 (~ 50 ккал/моль), нежели молекул Ag_2 (~ 37 ккал/моль) [65], а с другой стороны, с величиной сродства



Рис. 19. Кинетика изменения вуали (D_0) после введения в эмульсию хлорного золота (Ратнер).

1 — $pBr = 2.8$; $pH = 6.0$; $T^\circ = 45^\circ$; $C_{AuCl_3} = 5 \cdot 10^{-5}$ г-экв. 2 — $pBr = 2.6$; $pH = 6.0$; $T^\circ = 65^\circ$; $C_{AuCl_3} = 16 \cdot 10^{-5}$ г-экв. 3 — $pBr = 3.2$; $pH = 7.4$; $T^\circ = 65^\circ$; $C_{AuCl_3} = 5 \cdot 10^{-5}$ г-экв. ($AgBrI$ — эмульсия. $D = 1.3-1.4$; по оси абсцисс — время второго созревания с момента введения соли золота)

к электрону, также большей у золота (56 ккал/г · ат), чем у серебра (26 ккал/г · ат). Эти индивидуальные особенности золота должны, по-видимому, способствовать накоплению молекулярных центров и облегчать превращение сублатентных центров в центры скрытого изображения.

13. Краткое обобщение представлений о природе фотографической чувствительности

Таким образом, фотографическая чувствительность определяется присутствием в эмульсионных микрокристаллах серебряных примесных центров. Существует три типа центров, обладающих специфическими свойствами: молекулярные центры, возникающие в первую очередь и ответственные за коротковолновую светочувствительность; вторичные центры, образующиеся из первичных вследствие перераспределения серебра и «коагуляции» в мельчайшие предколлоидные частицы, которые создают длинноволновую светочувствительность, и, наконец, центры проявления, формирующиеся путем достройки вторичных (сублатентных) центров и, благодаря каталитической активности, сильно ускоряющие восстановление эмульсионных микрокристаллов.

Образование первичных центров под действием бром-акцепторной функции белкового вещества желатинны и их превращения составляют

химическую сенсibilизацию фотографической эмульсии. Этот сложный процесс протекает в обоих стадиях созревания, причем он сосредотачивается в локальных нарушениях микрокристаллов.

При экспонировании эмульсионного слоя происходит, по-видимому, как дополнительное накопление первичных центров, так и достройка вторичных. При этом центры, образовавшиеся при созревании, принимают непосредственное участие в формировании скрытого изображения: молекулярные центры связывают атомы брома, вторичные центры, наиболее близкие к состоянию каталитической активности, служат для превращения в центры скрытого изображения. Можно предполагать, что благоприятный исход действия света и участия примесных центров в образовании скрытого изображения является в значительной степени статистическим результатом. Каталитическая активность центров проявления связана, вероятно, с их аморфным, термодинамическим неустойчивым состоянием, которое обуславливает понижение энергии активации и ускорение восстановительного процесса.

Несовершенства кристаллической решетки, в которых находятся в равновесии с галогенидом серебра примесные центры и слабо связанные ионы серебра, являются областями, где совершаются, после фотохимического акта, вторичные процессы и где образуются центры скрытого изображения. Выходы таких областей на поверхность служат местами начала проявления.

Рассмотренный фактический материал и некоторые теоретические соображения позволяют поставить важный вопрос, почему среди различных химических светочувствительных систем галогенидосеребряные желатиновые эмульсии имеют столь большие и непревзойденные преимущества. На основании изложенного представляется возможным сделать вывод, что ответ на этот вопрос следует искать в двух особенностях желатины и галогенидов серебра. С одной стороны, желатина обладает способностью прочно адсорбироваться на галогенидах серебра и связывать свободный галогид, что достаточно для образования серебряных примесных центров в эмульсионных микрокристаллах. С другой стороны, в кристаллах галогенидов серебра легко образуются не только дислокации, но и более глубокие локальные нарушения — контактные поверхности, создающие мозаичную субструктуру и играющие вместе с примесными центрами особую роль при образовании скрытого изображения и в процессе проявления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hedges J. M., Mitchell J. W., Phil. Mag., 1953, **44**, 223.
2. Trivelli A. P. H., Sheppard S. E., The Silver Bromide Grain of Photographic Emulsions. N. Y., 1921, 83.
3. Чибисов К. В., Sci. Ind. phot. [1], 1926, **6**, 45; 1927, **7**, 1.
4. Чибисов К. В., Фотохим. пром., 1934, **2**, № 3, 6 — Чибисов К. В., Михайлова А. А., Труды НИКФИ, 1935, **3**, 143.
5. Чибисов К. В., Михайлова А. А., Кинофотохим. пром. 1940, **6**, № 6, 24.
6. Новиков И. А., Усп. научн. фотогр., 1960, **7**, 103.
7. Sheppard S. E., Lambert R. H., Keenan R. L., Journ. Phys. Chem., 1932, **36**, 174; Sheppard S. E., Lambert R. H., Swinehart D. Journ. Chem. Phys., 1945, **13**, 372.
8. Hamm F. A., Comer J. J., Journ. Appl. Phys., 1953, **24**, 1495.

9. Klein E., Z. Elektrochem., 1956, **60**, 998.
10. Evans T., Mitchell J. M., Defects in Crystalline Solids (Phys. Soc., 1955), 409.
11. Жарков В. Н., Добросердова Е. П., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, **1**, 337.
12. Klein E., Z. Elektrochem., 1958, **62**, 505.
13. Klein E., Matejcek R., Z. Elektrochem., 1957, **61**, 1127.
14. Svedberg T., Phot. Journ., 1922, **62**, 310.
15. Hoerlin H., Hamm F. A., Journ. Appl. Phys., 1953, **24**, 1514.
16. Evans T., Hedges J. M., Mitchell J. W., Journ. Phot. Sci. 1955, **3**, 73.
17. Чибисов К. В., Усп. химии, 1958, **27**, 277.
18. Варшавер Б. Г., Крауш Л. Я., Чибисов К. В., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, **2**, 413.
19. Титов А. А., Тр. НИКФИ, 1948, **8**, 41.
20. Кузнецов В. Д., Кристаллы и кристаллизация, М., 1953, стр. 94.
21. Ратнер И. М., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1958, **3**, 251.
22. Чибисов К. В., Михайлова А. А., Кинофотохим. пром. 1937, **3**, N 3, 24.
23. Чибисов К. В., Усп. научн. фотогр., 1955, **3**, 46.
24. Toy F. C., Phil. Mag., 1923, **45**, 715.
25. Sheppard S. E., Phot. Journ., 1925, **65**, 380; 1926, **66**, 399.
26. Sheppard S. E., Trivelli A. P. H., Wightman E. P., Sci et Ind. [1], 1927, **74**, 31.
27. Sheppard S. E., Hodson J. H., Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed), 1930, **2**, 73.
28. Бекунов В. А., Sci et Ind Phot., [2], 1935, **6**, 353.
29. Sheppard S. E., Ber. VIII. Intern. Kongr. Phot (Dresden 1931), 13.
30. Чибисов К. В., Михайлова А. А., Тр. НИКФИ, **8**, 75, 1948,
31. Чибисов К. В., Титов А. А., Михайлова А. А., Ж. физ. хим., 1949, **23**, 1387.
32. Михайлова А. А., Ратнер И. М., Титов А. А., Чибисов К. В., Ж. физ. хим., 1953, **27**, 866.
33. Чибисов К. В., Михайлова А. А., Тр. НИКФИ, 1948, **8**, 75.
34. Чибисов К. В., Титов А. А., Тр. НИКФИ, 1948, **8**, 95.
35. Чибисов К. В., Усп. научн. фотогр., 1957, **5**, 5.
36. Чибисов К. В., Титов А. А., Михайлова А. А., Усп. научн. фотогр., 1951, **1**, 167.
37. Кириллов Е. А., Тонкая структура в спектре поглощения фотохимически окрашенного галогенного серебра, Изд. АН СССР, 1954.
38. Нечаева Т. А., Кириллов Е. А., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, **2**, 404.
39. Нестеровская Е. А. ДАН, 1953, **90**, 587; 1954, **98**, 997. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, **1**, 81.
40. Кириллов Е. А., Нестеровская Е. А., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, **2**, 401.
41. Кириллов Е. А., Броун Ж. Л., Чибисов К. В., ДАН. 1954, **98**, 427; 1955, **102**, 1159.
42. Михайлова А. А., Броун Ж. Л., Чибисов К. В., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, **1**, 342. — Тр. НИКФИ, 1957, **10**, (20), 12.
43. Mitchell J. W., Phil. Mag., 1959, **40**, 249.
44. Броун Ж. Л., Кириллов Е. А., Чибисов К. В., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, **1**, 98.
45. Dickinson H. O., Journ. Phot. Sci. 1959, **7**, 105.
46. Карпова А. Л., Чибисов К. В., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1960, **5**, 301.
47. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabell. Ergänzungsband., 249.
48. Чибисов К. В., Хим. наука и пром., 1958, **3**, 556.

49. Чибисов К. В., Карпова А. Л., см. статью в этом сборн., стр. 35.
50. Чибисов К. В., Journ. phot. Sci., 1959, 7, 41. Усп. научн. фотогр. 1960, 7, 3.
51. Карпова А. Л., Михайлова А. А., Чибисов К. В., ДАН, 1958, 121, 133.
52. Чибисов К. В., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.: 1960, 5, 65.
53. Карпова А. Л., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 38.
54. Мейкляр П. В., ДАН, 1951, 77, 391.
55. Eggert J., Kleinschröd F. G., Z. Wiss. Phot., 1941, 39, 155, 165; Arens H., Eggert J., Kleinschröd F. G., Wiss. Phot. 1943, 42, 33.
56. Варшавер Б. Г., Крауш Л. Я., Чибисов К. В., З. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 413.
57. Броун Ж. Л., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 246.
58. Варшавер Б. Г., Броун Ж. Л., Чибисов К. В., ДАН, 1959, 126, 1021. Z. Wiss. Phot., 1960, 54, 125.
59. Hedges J. M., Mischell J. W. Phil. Mag., 1953, 44, 357.
60. Крамалей Е. П., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 161.
61. Mitchell J. W., Sci et Ind. Phot., (2), 1952, 23 457.
62. Klemen B., Lindkvist S., Selin L., Arkiv fur Fysik, 1954, 8, N 32, 333, № 50, 505; 1955, 9, № 32, 385.
63. Ruamps J. Compt. rend., Ac. Sci, 1954, 238, 1849; 1954, 239, 1200.
64. Searcy, Freeman, Michel, Journ. Amer. Chem., 1954, 76, 4050.
65. Drowart J., Honig R. E., Mem. Soc. roy. Sci Liège, 1957, 18, Fasc unig., 536.
66. Ратнер И. М., Чибисов К. В., Каргин В. А., Wiss. Phot. (Intern. Conf. Köln, 1956), 267. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 7.
67. Mitchell J. W., Phot. Korresp., I, Sonderheft, 1957, 1—35.
68. Matejес R., Z., Phys., 1957, 148, 454.
69. Чибисов К. В., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 3.
70. Mitchell J. W. Reports on Progr. in Phys., 1957, 20, 433—515.
71. Шеберстов В. И., Бородкина М. С., Донатова В. П. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1957; 2, 277; 1958, 3, 112; 1960, 5, 331.
72. Шаталов А. А., Свойства и превращения атомных, молекулярных и коллоидных центров окраски в нагретых щелочно-галлоидных кристаллах, докторская диссертация, Киев, 1959.

К. В. ЧИБИСОВ, А. Л. КАРПОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЖЕЛАТИНЫ

В настоящее время имеются убедительные экспериментальные данные, которые указывают, что одним из источников фотографической активности желатины являются некоторые примесные вещества, обладающие химическим сродством к ионам Ag^+ и взаимодействующие с твердой фазой эмульсии. Изучение зависимости связанных ионов Ag^+ от их концентрации в растворе желатины показывает [1], что в растворе, кроме соединений с лабильной серой и восстановителей, находятся два типа комплексообразующих веществ: соединения с наибольшим сродством к ионам Ag^+ , образующие термически устойчивые, необратимые комплексы, и соединения с меньшим сродством, дающие с ионами Ag^+ обратимые комплексы (с произведением растворимости большим, чем у AgI)

Из работы А. Л. Карповой (2), на основании анализа многих десятков образцов желатины, следует, что ступенчатая форма кривых титрования, выражающих зависимость связывания ионов серебра от концентрации этих ионов в растворе желатины, является следствием присутствия нескольких видов активных примесей, отличающихся сродством к ионам серебра. Различные образцы желатины, среди которых были и образцы иностранных фирм, отличались лишь количеством отдельных видов активных примесей, которые остаются, по-видимому, качественно одинаковыми.

Для характеристики кинетической активности желатины, т. е. ее влияния на скорость химического (второго) созревания, важное значение имеют высота и протяженность первой ступени кривой титрования. Наблюдения показали, что скорость созревания эмульсии тем больше, чем больше высота и меньше протяженности этой ступени. Отсюда было сделано предположение, что высота ступени определяет содержание в желатине ускорителей химического созревания (А), тогда как ее протяженность — содержание тормозителей (В). Следовательно, скорость химического созревания должна быть пропорциональна отношению $K = \frac{A}{B}$. Иными словами, должна существовать за-

висимость $\tau_0 = K \cdot \tau$, где τ — время достижения максимальной светочувствительности при данной желатине, а τ_0 — некоторая постоянная величина (при строгом соблюдении условий первого

и второго созревания эмульсии). Нетрудно понять, что τ — время достижения максимальной светочувствительности, если $K=1$. Существование этой зависимости действительно было доказано многочисленными экспериментальными данными (см. таблицу 1).

Таблица 1

Содержание ускорителей (А) и тормозителей (В) в различных желатинах на основании данных физико-химического метода анализа

№№ образцов желатин КЖЗ	Вычисление $B = [Ag^+]_{\text{приб.}} - [Ag^+]_{\text{связ.}} \times 10^7 \text{ г-экв.}$	В 10^7 г-экв. в 1 г желатин		А · 10^7 г-экв. в 1 г жел.	$K = \frac{A}{B}$	$\tau, \text{ мин}$ $\tau_0 = K \cdot \tau$
		Вычисление (среднее значение)	Из кривой титрования			
1 482	40 53 5 16 35 37	36	34	2	0,06	500 30
2 3807	53 67 77 13 22 34 40 45 43	43	42	6	0,14	210 29
3 418	20 34 53 66 10 23 42 58 10 11 11 8	10	11	2	0,20	150 30
4 443	40 46 67 10 15 35 30 31 32	31	30	8	0,26	120 31
5 7174	40 51 66 80 12 23 38 50 28 31 28 30	29	29	9	0,31	90 28
6 А 101 (японск.)	33 47 13 28 20 19	20	22	11	0,55	50 28
7 456	40 54 18 31 22 20	20	21	15	0,75	45 33
8 1856	40 54 18 34 22 20	21	20	18	0,90	35 32

Таким образом, для оценки кинетической активности желатин необходимо определять высоту и протяженность первой ступени на кривой связывания ионов серебра. Необходимо, однако, заметить, что эта ступень не у всех желатин бывает оди-

наково четко выражена. Чтобы ее не пропустить, требуется достаточное число точек для построения кривой, особенно в нижней начальной ее части.

Для избежания ошибок удобно применять при нахождении протяженности первой ступени следующий прием [3]: если получить экспериментальные данные по связыванию ионов серебра на втором подъеме (за первой ступенью, но до второй площадки), разность между введенным в реакцию смесь и связываемым количеством ионов серебра будет равна протяженности первой ступени.

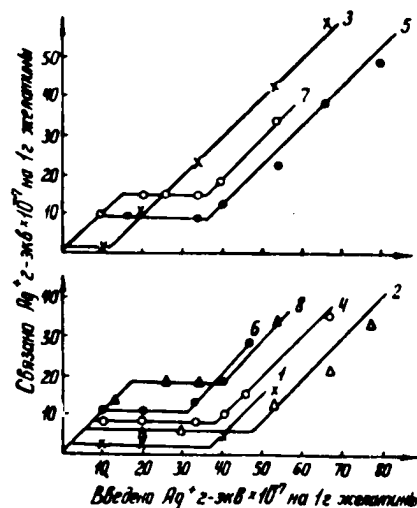


Рис. 1. Кривые титрования различных образцов желатины 1 — КЖЗ № 482; 2 — № 3807; 3 — № 418; 4 — № 443; 5 — № 7175; 6 — Японск. АН 101; 7 — № 456; 8 — № 1856

На рис. 1 приведены кривые титрования для 8-ми образцов желатины различной активности, обуславливающие различную скорость созревания. В таблице 1 приведены данные анализа ускорителей и тормозителей, причем для последних сопоставлены значения, взятые из кривых титрования и вычисленные, как указано выше. Приведенные значения $B = [Ag^+]_{проб} - [Ag^+]_{связ}$ для отдельных экспериментальных точек показывают очень небольшие колебания, что свидетельствует о весьма удовлетворительной точности определения тормозителей. Кроме того, в данной таблице приведены коэффициенты активности ($K = \frac{A}{B}$), экспериментальные значения времени достижения максимальной светочувствительности (τ) при одинаковых условиях синтеза эмульсии и вычисленные значения $\tau_0 = K \cdot \tau$. Постоянство последних свидетельствует о линейной зависимости между скоростью созревания и коэффициентам активности, а следовательно, и о том, что вещества А обладают ускоряющим действием, тогда как вещества В — тормозящим.

Описанный вычислительный прием подтверждает реальность первой ступени на кривой титрования. Вместе с тем он показывает, что после связывания ионов серебра примесями желатины с наибольшим химическим сродством к этим ионам в некотором интервале концентраций ионов серебра наблюдается прекращение связывания. Это явление может быть истолковано или как действительное прекращение связывания, или же как кажущаяся картина вследствие образования продуктов реакции (обратимых комплексов) с произведением растворимости больше, чем у йодистого серебра. Так как действительное прекращение связывания ионов серебра трудно объяснить, естественно было встать на вторую точку зрения, тем более, что численное значение интервала концентраций, где отсутствует необратимое связывание, говорит, как указано выше, о тормозящей способности желатины.

Трудно представить себе, что зависимость $\tau_0 = \frac{A}{B} \cdot \tau$ случайна.

К тому же весьма важным аргументом в пользу такого толкования активности желатины являются результаты опытов электродиализа — очень характерно, что ускорители и тормозители имеют противоположную электрохимическую природу.

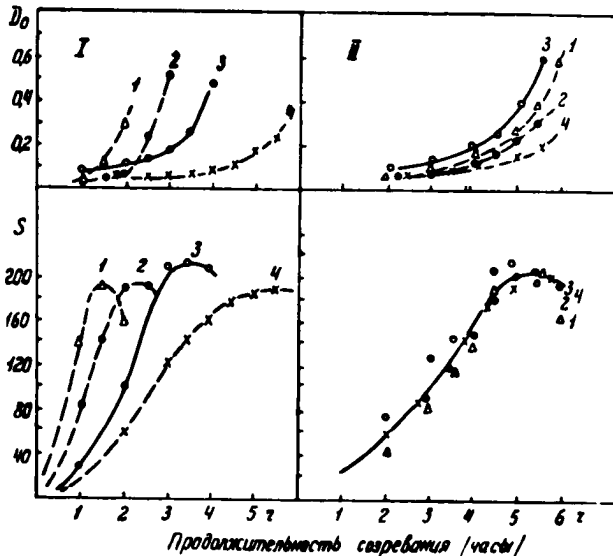


Рис. 2. Кинетические кривые изменения светочувствительности (S) и роста вуали (D_0) со временем второго созревания в случае разных желатин.
I — исходные желатины; II — после очистки ионообменной смолой («вофатит» M^+)

Для уточнения роли примесных веществ было изучено [4] удаление их из желатины адсорбцией и выделение электродиализом. Из адсорбентов только некоторые ионообменные смолы (вофатит M^+ , АН — 1) оказались способными отделять все активные примеси. В результате такого отделения разные желатины приобретали одинаковые свойства. Они позволяли получать прежнюю максимальную светочувствительность, но при значительно большем времени созревания (см. рис. 2). После

очистки в желатине удавалось определить лишь незначительное количество восстановителей ($4,0 \cdot 10^{-7}$ г. экв. на 1 г желатины).

Электродиализ также превращает желатину в медленнодействующую (см. рис. 3), причем пятикамерный электродиализатор позволяет выделить примесные вещества в виде катодной и анодной фракций. Было установлено, что вещества катодной

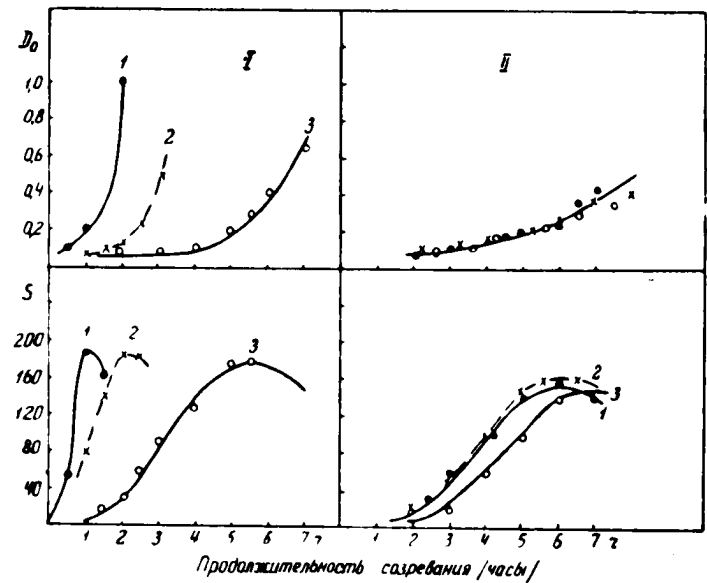


Рис. 3. Кинетические кривые изменения светочувствительности (S) роста вуали (D_0) со временем второго созревания в случае разных желатин.
I—исходные желатины; II—после электродиализа

фракции не вступают в необратимое взаимодействие с ионами серебра, тогда как в анодную фракцию переходят сернистые соединения, восстановители и комплексообразующие вещества первого типа (см. таблицу 2).

Таблица 2

Образцы желатины	$K = \frac{A}{B}$	Испытуемый раствор	Количество примесных веществ в г. экв. 10^7 на 2 г желатины			
			Общее количество	Серосодержащие соедин.	Ускорители А	Восстановители
482	0,06	Желатина до электродиализа	39	18	2	19
		Желатина после электродиализа	22	—	—	—
		Анодная фракция	17	6	0	11
136	0,59	Желатина до электродиализа	96	65	12	14
		Желатина после электродиализа	28	—	—	—
		Анодная фракция	68	43	10	13

По фотографическим свойствам раствор катодной фракции обладает функцией, тормозящей созревание, раствор же анодной фракции — функцией, ускоряющей созревание. На рис. 4 приведены кривые изменения светочувствительности и роста вуали при действии той и другой фракции, выделенной из высокоактивной (I) и малоактивной (II) желатин. Из приведенных данных видно, что в первой желатине превалируют ускорители, а во второй — тормозители созревания.

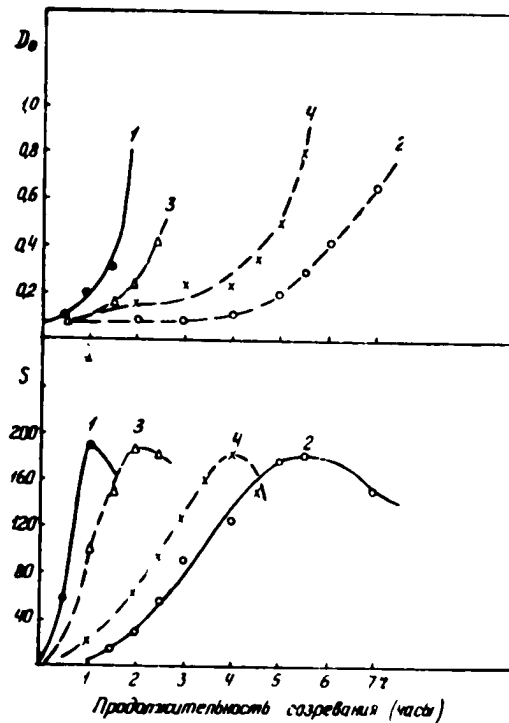


Рис. 4. Влияние примесных веществ катодной и анодной фракции, выделенных электродиализом.

1 — желатина — образец VII (№ 456) «быстрая»; 2 — желатина — образец I (№ 482) «медленная»; 3 — в желатину VII введена катодная фракция из образца I; 4 — в желатину I введена анодная фракция из образца VII.

Если свойство желатины влиять на скорость химического созревания назвать кинетической активностью, то удаление примесных веществ из желатины следует рассматривать как обратимую дезактивацию. Действительно, введение естественных ускорителей или серпистых сенсibilизаторов в желатину, подвергнутую адсорбционной очистке или электродиализу, может в большей или меньшей степени восстановить ее кинетическую активность [5]. Однако различные серпистые соединения действуют неодинаково, как это видно из рис. 5. Возможно, что ограниченная ускоряющая способность таких соединений, как три- и тетрафосфат натрия и т. д., объясняется

образованием прочно связанных адсорбционных комплексов задерживающих химическое созревание. Следует, кроме того, отметить, что действие эффективных ускорителей (тиосульфата

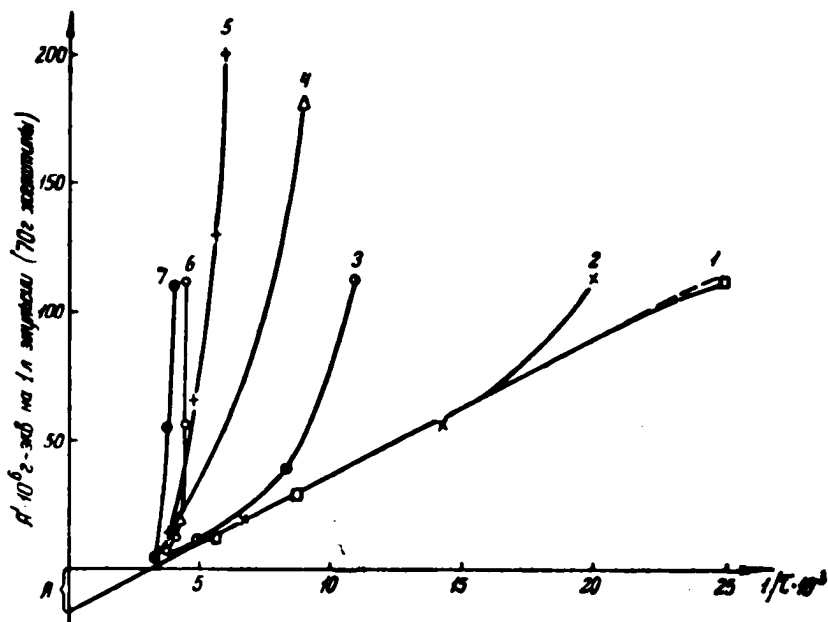


Рис. 5. Влияние концентрации (A') сернистых соединений и гидразина на скорость второго созревания.

1—тиосульфат натрия; 2—тиомочевина; 3—тетратионат натрия; 4—сульфид натрия; 5—роданид калия; 6—тритионат натрия; 7—гидразин-сульфат (A —содержание естественных ускорителей в желатине)

натрия и тиомочевины) сопровождается сначала некоторым повышением, а затем понижением максимальной светочувствительности, тогда как их влияние на вуаль оказывается различным

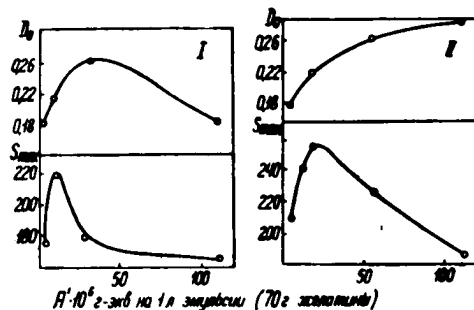


Рис. 6. Влияние концентрации тиосульфата натрия (I) и тиомочевины (II) на $S_{\max}$ и соответствующую плотность вуали

(см. рис. 6). В случае тиомочевины рост вуали после достижения наивысшего значения $S_{\max}$ объясняется, по всей вероятности, образованием Ag_2S . Уменьшение же вуали в случае тиосульфата натрия объясняется, по-видимому, нарушением

связи примесных центров с кристаллической решеткой вследствие „травления“ поверхности эмульсионных микрокристаллов.

Кроме обратимой дезактивации желатины, существует также необратимая, которая достигается окислением перекисью водорода. Окисленная желатина резко отличается по свойствам от натуральной или лишенной кинетической активности: в ее присутствии второе созревание вызывает незначительный рост светочувствительности и увеличение вуали (см. рис. 7), а ускорители (естественные и синтетические) не оказывают обычного действия. Возможно, что в этом случае имеет место глубокая денатурация желатины — разрушение не только примесных веществ, но и функциональных групп ее молекул.

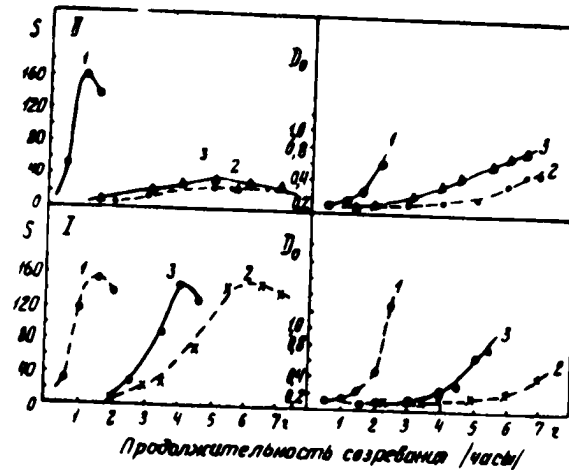


Рис. 7. Влияние на кинетику изменения светочувствительности (S) и роста вуали (D_0) электролиза (I) и окисления (II) желатины.
1—исходные желатины; 2—после электролиза (I) или окисления (II); 3—дополнительное введение тиосульфата натрия

Подобная картина денатурации наблюдается также при действии на желатину бромной воды. Однако тот же эффект, что и при окислении перекисью водорода, здесь достигается при повторном бромировании (каждый раз до насыщения). Следовательно, при действии брома окислительный эффект усиливается повторной обработкой, так как вначале имеет место обратимый процесс (вследствие гидролиза), на что указывает появление в растворе желатины ионов брома.

Приведенные экспериментальные данные позволяют сделать следующий общий вывод: фотографическая активность желатины осуществляется двумя видами ее компонентов, а именно: макрокомпонентами — белковым веществом и микрокомпонентами — примесными соединениями.

Активные примеси желатины прежде всего осуществляют функцию регулирования скорости химического созревания.

Восстановители и сернистые соединения могут быть центрообразующими веществами. Однако опыты удаления примесных соединений показывают, что само белковое вещество обладает слабой, но тем не менее, достаточной восстановительной способ-

ностью, чтобы создать оптимальную концентрацию серебряных примесных центров. Более того, опыты однократного бромирования желатины, при котором восстановительные группы должны быть окислены, заставляют признать, что для образования серебряных центров нет необходимости присутствия собственно восстановителя, — для этого достаточно бром-акцепторной способности белкового вещества желатины.

Выводы

1. В фотографической желатине потенциометрическим титрованием определяются три группы примесных веществ: комплексообразующие (с ионами серебра) соединения, сернистые соединения и восстановители.

2. Из этих веществ на скорость химического созревания влияют комплексообразующие соединения, причем один тип, с наибольшим сродством к ионам серебра, ускоряет созревание, другой же с меньшим сродством — тормозит созревание.

3. Удаление примесных веществ делает желатины одинаковыми по своим свойствам, при этом наблюдается прежняя максимальная светочувствительность, достигаемая, однако, при большом времени созревания.

4. Выделение при помощи электролиза примесных веществ подтвердило данные потенциометрического анализа и показало, что ускорители обладают кислотными, а тормозители — основными свойствами; у быстродействующих желатин преобладают первые соединения, у медленнодействующих, наоборот, — вторые.

5. Кроме обратимой дезактивации (обработка ионообменной смолой, электролиз), влияющей лишь на скорость созревания, существуют необратимая дезактивация желатины, достигаемая окислением. Последнее вызывает разрушение не только активных примесей, но также, по-видимому, функциональных групп в молекулах белкового вещества желатины.

6. Необходимым и достаточным свойством желатины для образования серебряных примесных центров является, по-видимому, способность молекул белкового вещества желатины связывать бром.

ЛИТЕРАТУРА

1. Титов А. А., Тр. НИКФИ, 1948, 8, 41.
2. Карпова А. Л., Ж. научн. и прикл. фот. и кинематогр., 1959, 4, 38.
3. Карпова А. Л., Чибисов К. В., Ж. научн. и прикл. фот. и кинематогр., 1960, 5, 301.
4. Карпова А. Л., Михайлова А. А., Чибисов К. В., Докл. АН СССР, 1958, 121, 133.
5. Карпова А. Л., Михайлова А. А., Чибисов К. В., Ж. научн. и прикл. фот. и кинематогр., 1959, 4, 183.
6. Sheppard S. E., Lambert R. H., Kennan R. L., Journ. Phys. Chem., 1932, 36, 174; Sheppard S. E., Lambert R. H., Swinehart D., Journ. Chem. Phys., 1945, 13, 372.

И. М. РАТНЕР

**ДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ ИНЕРТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ
ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ ВУАЛИ
В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОГО СОЗРЕВАНИЯ
ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ**

Механизм широко применяющегося в настоящее время метода повышения светочувствительности фотографических эмульсий при помощи солей золота не имеет еще до сих пор общепринятого объяснения. Это обстоятельство приводит к отсутствию четких представлений о связи условий синтеза эмульсии с величиной эффекта золотой сенсibilизации и недостаточно полному использованию всех возможностей этого метода.

Известно [1], что сенсibilизирующее действие солей золота связано с присутствием на эмульсионных микрокристаллах серебряных центров. Исходя из общих химических представлений, следует предположить, что взаимодействие ионов золота с серебряными центрами должно протекать как окисление последних, возможно с частично заменой серебра золотом. Чрезвычайно существенным является то обстоятельство, что соли золота обладают способностью снижать плотность вуали в завуалированных эмульсиях [2], что свидетельствует, по-видимому, о преимущественном взаимодействии ионов золота с более крупными серебряными центрами и, в первую очередь, с центрами вуали.

В основу объяснения механизма золотой сенсibilизации могут быть положены две точки зрения: 1) представления о непосредственном действии солей золота на активность центров светочувствительности и 2) объяснение наблюдаемого увеличения светочувствительности преимущественной (избирательной) инактивацией центров вуали. Если предположить, что ионы золота способны разрушать центры вуали, не затрагивая при этом центров светочувствительности, возможно, что относительное количество собственно светочувствительных (не вуалирующих) зерен будет при этом увеличиваться. Исходя из высказанных соображений, представляло интерес для выяснения обсуждаемого механизма изучить влияние ионов золота, а также других, близких к золоту по свойствам инертных металлов, на кинетику химического созревания фотографических эмульсий.

Влияние ионов инертных металлов на кинетику химического созревания

Исследование было проведено на бромйодосеребряной эмульсии, содержащей 3 мол. % йодистого серебра; отделение твердой фазы проводили методом центрифугирования. Второе созревание продолжали до достижения плотности вуали, равной 1, 2, после чего эмульсию делили на части, в которые вводили различное количество раствора хлорного золота. Далее созревание проводили при различной температуре. Через определенные промежутки времени от эмульсии отбирали пробы. Затем эти пробы в количестве 5 мл поливали на стеклянные пластинки размером 9×12 см; пластинки после высушивания проявляли в стандартном метолгидрохиноновом проявителе при 20° в течение 8 мин. Для проведения второго созревания была выбрана желатина (КЖЗ № 482), содержащая наименьшее из находившихся в нашем распоряжении образцов желатины количество фотографически активных компонентов, в частности ускорителей созревания.

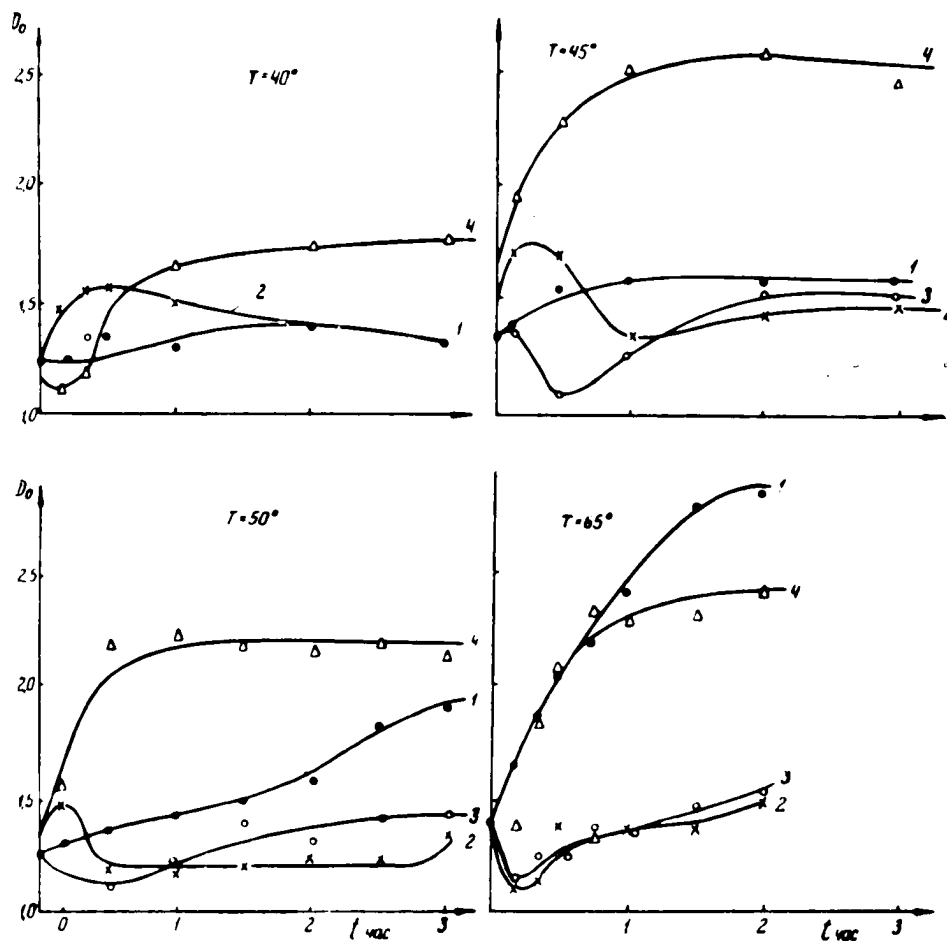


Рис. 1. Кинетика изменения D_0 после введения AuCl_3 .

1. Контрольная эмульсия; 2. Введено $5,32 \cdot 10^{-6}$ г-экв на 1 л эмульсии; 3. Введено $8,63 \cdot 10^{-6}$ г-экв на 1 л эмульсии; 4. Введено $43,25 \cdot 10^{-6}$ г-экв на 1 л эмульсии

На рис. 1 представлены некоторые из полученных кинетических кривых изменения плотности вуали при различной концентрации соли золота и различной температуре процесса. В результате получилась довольно сложная картина. Как следует из приведенных кривых, снижение плотности вуали не всегда имеет место; обратное явление, т. е. повышение плотности вуали по сравнению с контрольной эмульсией, не содержащей соли золота, наблюдается во всех случаях, независимо от температуры и продолжительности созревания при введении большого количества хлорного золота (выше $4,3 \cdot 10^{-5}$ г экв. на 1 литр эмульсии). При небольших концентрациях соли золота иногда сразу после введения соли наблюдается некоторое повышение плотности вуали и последующее падение ее при продолжении созревания. При этом максимум, наблюдающийся на кинетической кривой, тем резче, чем ниже температура, при которой проводится созревание.

Так как бромное золото является мало растворимым соединением (хотя и более растворимым, чем бромистое серебро), естественно было предположить, что ускоренный рост вуали в присутствии больших количеств этой соли вызывается связыванием ионами золота ионов брома. Измерение pBr эмульсии, в которую было введено на 1 литр $43,25 \cdot 10^{-6}$ г экв. хлорного золота, действительно показало, что при этом происходит повышение величины pBr от 2,80 до 3,05. В ходе исследований была приготовлена эмульсия с соответствующими показателями (pBr и pH равнялись соответственно 3,05 и 6,2) и исследована кинетика роста вуали в этой эмульсии при отсутствии хлорного золота. Полученные результаты представлены на рис. 2, где кривая 1 соответствует кинетике созревания контрольной эмульсии при pBr равном 2,80, кривая 2 той же эмульсии при pBr равном 3,05, а кривая 3 эмульсии, значение pBr которой составляло первоначально 2,80 и в которую было введено $43,25 \cdot 10^{-5}$ г экв. хлорного золота на 1 литр, после чего значение pBr возросло до 3,05.

Из приведенных данных следует, что ускорение созревания, вызванное только понижением концентрации ионов брома, значительно меньше, чем то ускорение, которое наблюдается при введении соли золота. Следовательно, здесь имеет место какой-то другой процесс, приводящий к образованию новых центров, способных катализировать процесс проявления.

Далее была сделана попытка определить энергию активации из температурных коэффициентов реакции для кинетических кривых, полученных при различной концентрации золотой соли. Однако, при этом не была получена линейная зависимость логарифма скорости процесса от величины, обратной температуре в градусах абсолютной шкалы, и вычисление энергии активации, следовательно, оказалось невозможным. Впрочем, этот результат не был неожиданным, так как сама форма кинетических кривых (с максимумом) свидетельствует о наличии по меньшей мере двух процессов. Еще резче можно наблюдать это явление, если на основании полученных экспериментальных данных построить кривые, отражающие зависимость от продолжительности созревания разности в плотностях вуали контрольной эмульсии и эмульсии, в которую было введено хлорное золото.

На рис. 3 приведена для примера одна серия таких кривых для концентрации соли золота, равной $4,3 \cdot 10^{-5}$ г-экв. на 1 литр эмульсии.

Рассмотрение разностных кривых еще более наглядно показывает, что мы имеем дело по крайней мере с двумя различными процессами: окислительным процессом, приводящим к снижению плотности вуали и каким-то другим процессом, приводящим к ее повышению. По-видимому, этот второй процесс

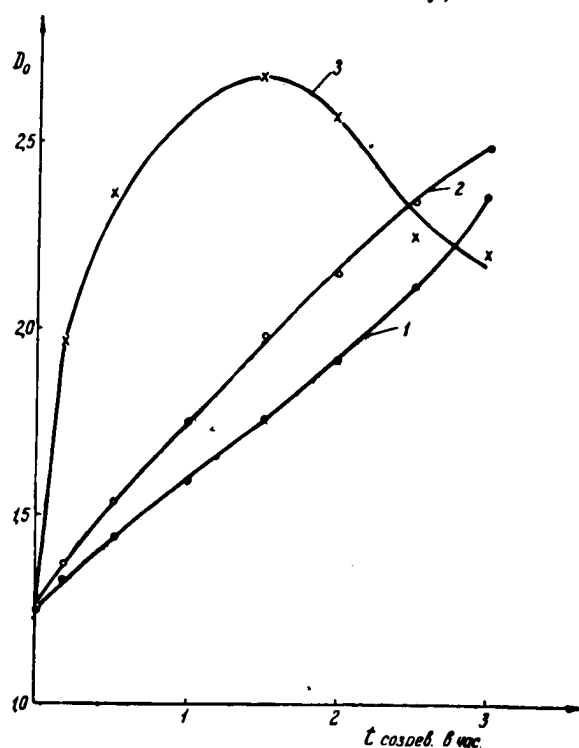


Рис. 2. Кинетика изменения D_0 эмульсий без AuCl_3 и с AuCl_3 при различном значении рВг.

1. Контрольная эмульсия рВг = 2,80. 2. Контрольная эмульсия рВг = 3,05. 3. Эмульсия, содержащая AuCl_3 , рВг = 3,05

имеет более низкий температурный коэффициент, чем окислительный процесс, и поэтому он особенно отчетливо выявляется при низкой температуре, когда окислительный процесс протекает менее интенсивно. При большой концентрации в системе ионов золота, т. е. при высоком окислительно-восстановительном потенциале, этот процесс затухает, так как в этом случае превалирует процесс окисления центров.

Как известно, в эмульсионной практике золотая сенсibilизация, как правило, проводится с помощью раствора роданистого золота. В связи с этим были поставлены опыты по влиянию раствора роданистого золота на указанную выше зависимость. Полученные результаты, представленные на рис. 4, показывают, что и в этом случае могут иметь место оба упомянутые выше процесса - один, приводящий к снижению плотности вуали, другой - к ее повышению.

Для более подробного рассмотрения каждого из этих процессов необходимо было попытаться исключить один из них. Поскольку не ясен путь исключения процесса, приводящего к росту плотности вуали, была сделана попытка исключить или ослабить реакцию, приводящую к снижению плотности вуали.

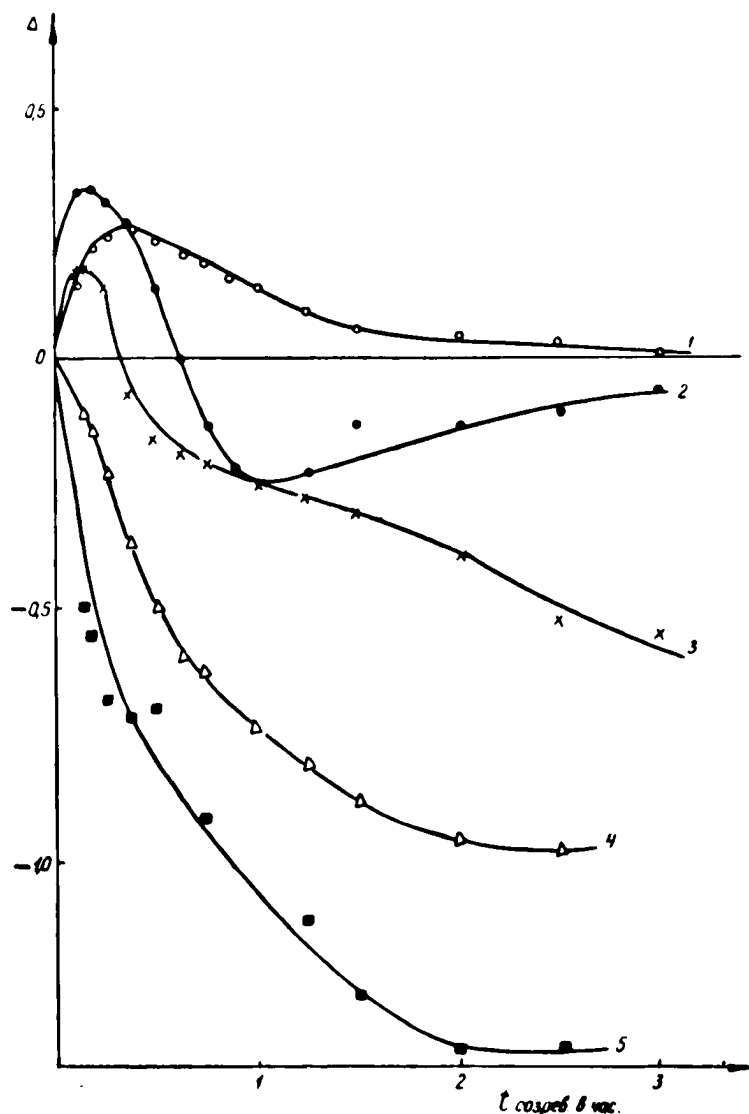


Рис. 3. Кинетика изменения $\Delta(D_0 \text{ контр} - D_0 \text{ Аи})$
1. 40°, 2. 45°, 3. 50°, 4. 55°, 5. 60°

При этом было сделано предположение, что эта реакция заключается в окислении серебряных центров ионами золота. Очевидно, что скорость окислительного процесса будет возрастать с увеличением концентрации ионов брома и понижением величины pH. Исходя из этих соображений, pH и pH эмульсии были повышены соответственно до 3,1 и 7,4. На рис. 5 приведены

кинетические кривые созревания такой эмульсии ($t = 45^\circ$) после введения в нее различных количеств хлорного золота. Во всех случаях при этом имеет место повышение плотности вуали по сравнению с контрольной эмульсией, не содержащей золотой соли, что говорит об отсутствии или значительном ослаблении окислительного процесса. Характерно, что кривые, отражающие изменение плотности вуали при различном содержании в эмульсии хлорного золота, практически сливаются. Однако то обстоятельство, что кривая 4, соответствующая самой большой

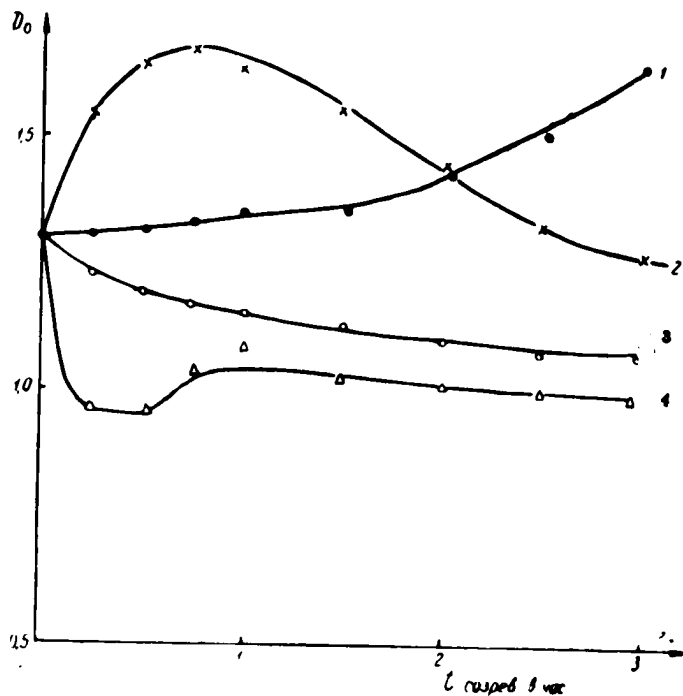


Рис. 4. Кинетика изменения D_0 после введения роданистого золота. $T = 45^\circ$.

1. Контрольная эмульсия. 2. Введено $13 \cdot 10^{-6}$ г-экс на 1 л эмульсии.
3. Введено $25 \cdot 10^{-6}$ г-экс на 1 л эмульсии. 4. Введено $52 \cdot 10^{-6}$ г-экс на 1 л эмульсии

концентрации хлорного золота, лежит несколько ниже аналогичных кривых, полученных при более низких концентрациях этой соли, свидетельствует о том, что в незначительной степени окислительный процесс имеет место и при этих условиях. Еще более убедительно говорят о том же аналогичные данные, полученные при более высокой температуре созревания. Серия таких кривых приведена на рис. 6.

Образующиеся в изучаемом процессе и приводящие к образованию вуали соединения не являются адсорбционными, так как они не удаляются с поверхности эмульсионных микрокристаллов при промывке водой или раствором бромистого калия. Подобная промывка не влияет на рост плотности вуали в эмульсии и при дальнейшем созревании.

Таким образом, пока не представляется возможным высказать обоснованное предположение о механизме реакции, приводящей к увеличению плотности вуали и о природе образующихся при этом соединений. Однако сам по себе факт существования этой реакции представляет большой интерес и заслуживает серьезного внимания и дальнейшего изучения.

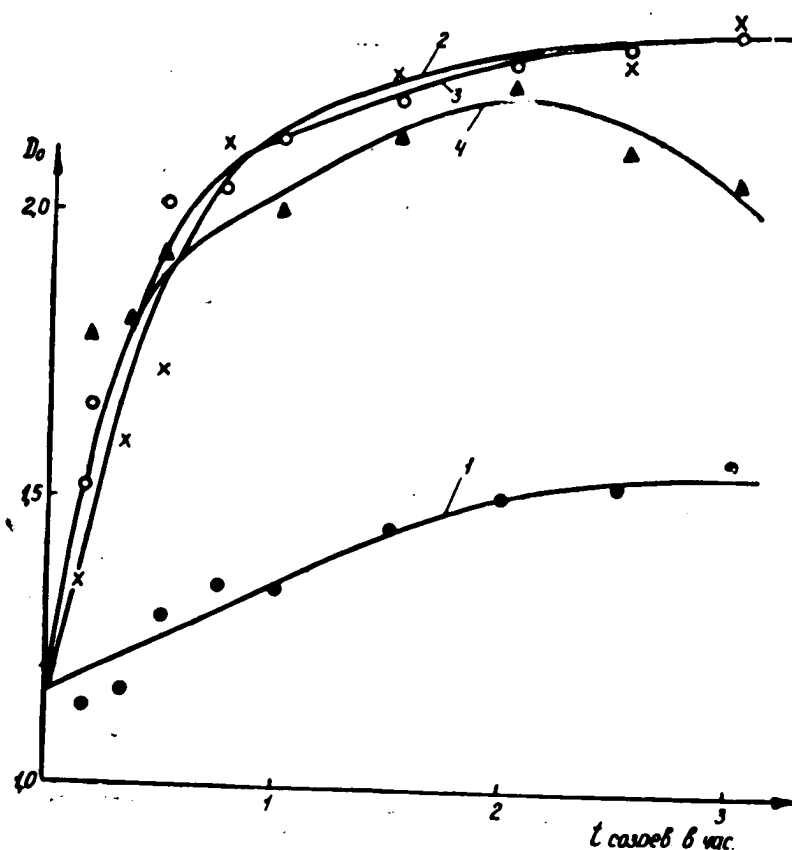


Рис. 5. Кинетика изменения D_0 . $T = 45^\circ$; $pBr = 3,08$; $pH = 7,4$.
 1. Контрольная эмульсия. 2. Введено $AuCl_3$, $2,10 \cdot 10^{-5}$ г-эква на 1 л эмульсии.
 3. Введено $4,25 \cdot 10^{-5}$ г-эква на 1 л эмульсии. 4. Введено $8,50 \cdot 10^{-5}$ г-эква на 1 л эмульсии

На рис. 7 приведена зависимость разности $\Delta(D_0 \text{ контр.} - D_0 \text{ Au})$ от продолжительности созревания для двух концентраций соли золота — $2,1 \cdot 10^{-5}$ и $4,25 \cdot 10^{-5}$ г-эква. на 1 литр эмульсии при температуре 45° (см. рис. 5). То обстоятельство, что все точки здесь практически укладываются на одну общую плавную кривую, дает основания предполагать, что при данных условиях скорость реакции, приводящей к повышению плотности вуали, не зависит в каких-то пределах от концентрации хлорного золота. Весьма возможно, что это обстоятельство поможет в дальнейшем выявить механизм изучаемой реакции.

Влияние различных окислителей на кинетику изменения плотности вуали

Как было указано выше, нет оснований полагать, что ионы золота обладают какими-то специфическими особенностями, вследствие чего они оказывают исключительное действие на серебряные центры. Наоборот, можно предположить, что ионы других инертных металлов, в первую очередь металлов платиновой группы, а возможно и другие окислители, могут оказывать на фотографические эмульсии аналогичное сенсibiliзирующее действие. Имеется, в частности, ряд иностранных патентов,

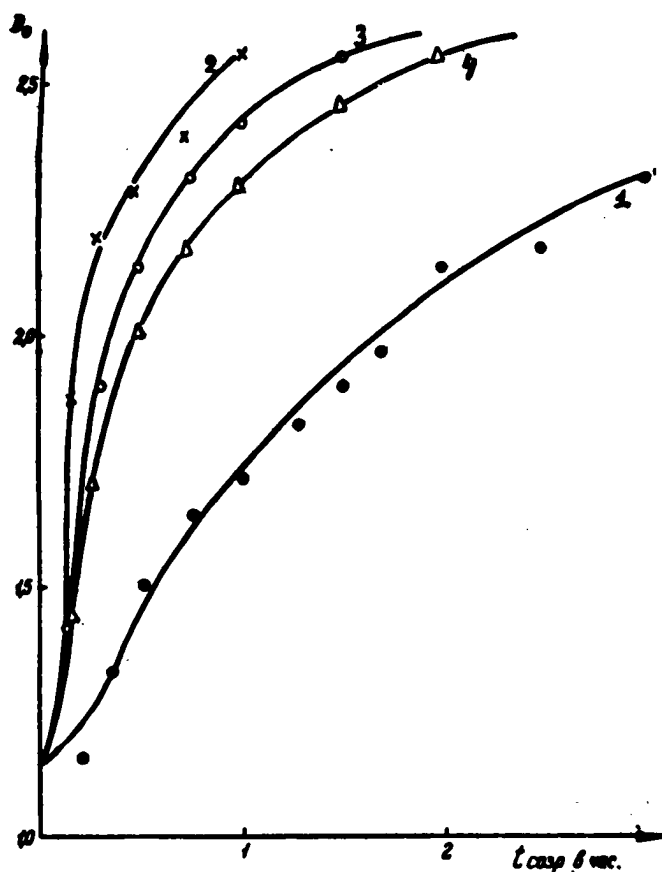


Рис. 6. Кинетика изменения D_0 . $T = 55^\circ$; $pBr = 3,08$; $pH = 7,4$.

1. Контрольная эмульсия. 2. Введено $AuCl_3$, $2,10 \cdot 10^{-5}$ г-экв на 1 л эмульсии. 3. Введено $4,2 \cdot 10^{-5}$ г-экв на 1 л эмульсии. 4. Введено $8,5 \cdot 10^{-5}$ г-экв на 1 л эмульсии

рекомендующих в качестве стабилизаторов, в основном замедляющих рост вуали при проявлении и хранении слоя, некоторые комплексные соединения платины, палладия, родия, рутения и иридия [3]. При этом в некоторых случаях отмечается, что эти соединения могут приводить к повышению светочувствительности.

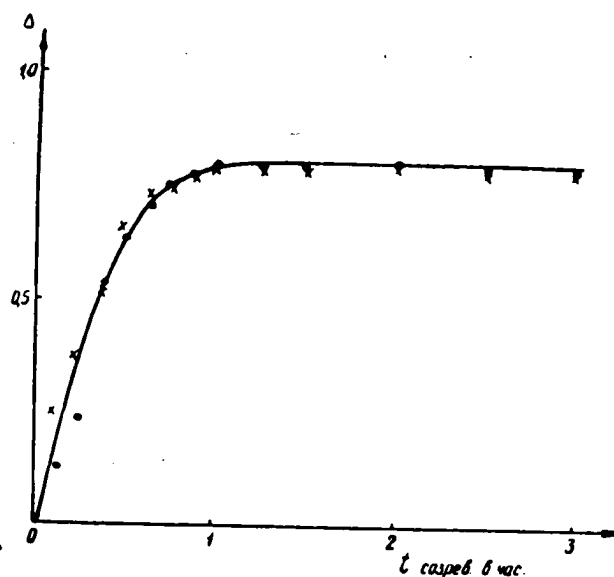


Рис. 7. Зависимость разности $D_{0 \text{ контр}} - D_{0 \text{ Au}}$ от продолжительности созревания.
 $\circ \circ - 2,1 \cdot 10^{-3}$ г-эма AuCl_3 на 1 л эмульсии;
 $\times \times - 4,2 \cdot 10^{-3}$ г-эма AuCl_3 на 1 л эмульсии

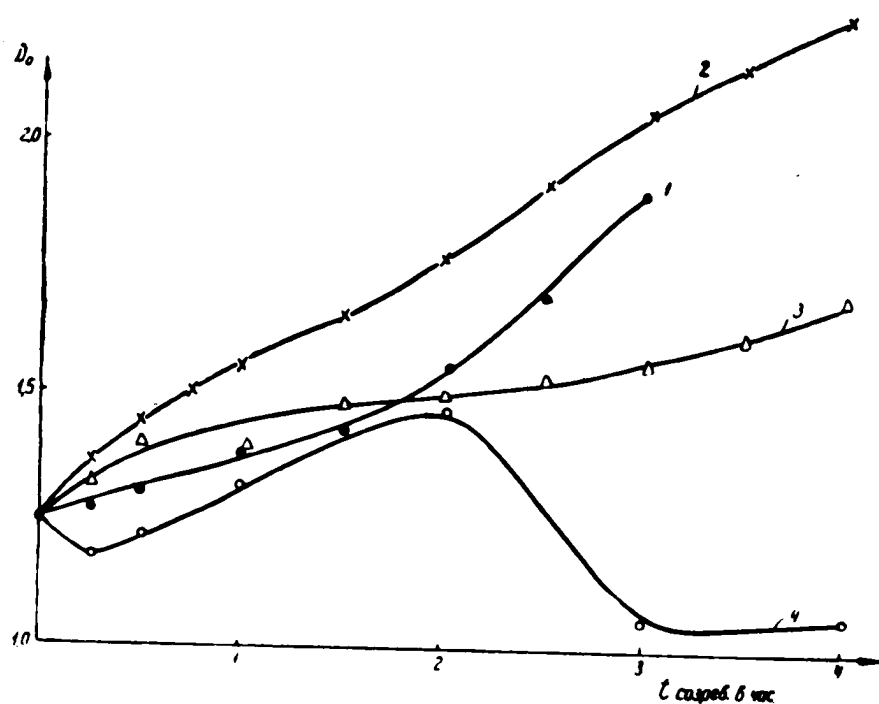


Рис. 8. Влияние K_2PtCl_6 на кинетику изменения D_0 . $T_s = 55^\circ$.
 1. Контрольная эмульсия. 2. Введено $4,2 \cdot 10^{-3}$ г K_2PtCl_6 на 1 л эмульсии. 3. Введено $17,0 \cdot 10^{-3}$ г K_2PtCl_6 на 1 л эмульсии. 4. Введено $83,0 \cdot 10^{-3}$ г K_2PtCl_6 на 1 л эмульсии

Нами было исследовано влияние на фотографические свойства эмульсий некоторых из указанных соединений при введении последних в эмульсию в начале второго созревания в условиях, соответствующих обычным условиям золотой сенсibilизации. Полученные данные представлены в таблице 1. Приведенные результаты показывают, что все испытанные соединения в большей или меньшей степени повышают величину максимальной светочувствительности эмульсий *).

Таблица 1

Влияние солей инертных металлов на максимальную светочувствительность и соответствующую ей плотность вуали

Название соли	Ион инертного металла	Оптимальная концентрация (в г. мол. $\times 10^6$ на 1 г AgBr)	S_d макс	D_0
Контрольная эмульсия	—	—	280	0,18
Хлорное золото $AuCl_3$	Au^{+3}	48,0	480	0,21
Хлорплатинат калия K_2PtCl_6	Pt^{+4}	64,0	440	0,20
Хлорплатинит калия K_2PtCl_4	Pt^{+2}	10,0	600	0,32
Хлоририд аммония $(NH_4)_2[IrCl_6]$.	Ir^{+4}	2,0	470	0,18
Хлоририд аммония $(NH_4)_3[IrCl_6] \cdot 4H_2O$	Ir^{+3}	1,4	540	0,32
Сульфохлоририд аммония				
$(NH_4)_3[Ir(SO_3)_2 \cdot Cl_4]$	Ir^{+3}	1,0	560	0,22
$K_4[Ir(SO_3)_2 \cdot Cl_3] \cdot 6H_2O$	Ir^{+3}	2,5	490	0,26
$Na[Ir(SO_3)_2 \cdot (NH_3)_3] \cdot 3\frac{1}{2} H_2O$. . .	Ir^{+3}	8,0	520	0,30
$H_2[RuNO(C_2O_4)_2]$	Ru^{+4}	1,0	550	0,50
$RuNO(NO_3)_2$	Ru^{+4}	9,0	470	0,18
$TiSO_4 \cdot 2TiNO_3 \cdot 16CS(NH_2)_2$	Ti^{+1}	0,4	500	0,28
Хлористый палладий $PdCl_2$	Pd^{+2}	12,5	360	0,20
Осмиевая кислота H_2OsO_4	Os^{+6}	7,5	400	0,22

В продолжение описанных выше опытов по влиянию соли золота на фотографическую вуаль было изучено действие на кинетику роста вуали некоторых из испытанных солей. Методика эксперимента оставалась той же, что и в случае применения хлорного золота. На рис. 8, 9 и 10 приведены кинетические кривые изменения плотности вуали после введения в эмульсию

*) В некоторых случаях максимальной светочувствительности соответствует повышенная плотность вуали, но возможно, что это обстоятельство связано с недостаточно тщательным выбором оптимальных условий проведения опыта.

хлорплатината калия, хлориридата аммония и хлористого палладия. Из анализа приведенных данных следует, что ионы четырехвалентной платины и иридия могут при определенных условиях снижать плотность вуали, в то время как для хлористого палладия такие условия подобрать не удалось. Однако концентрация испытанных соединений, необходимая для снижения вуали,

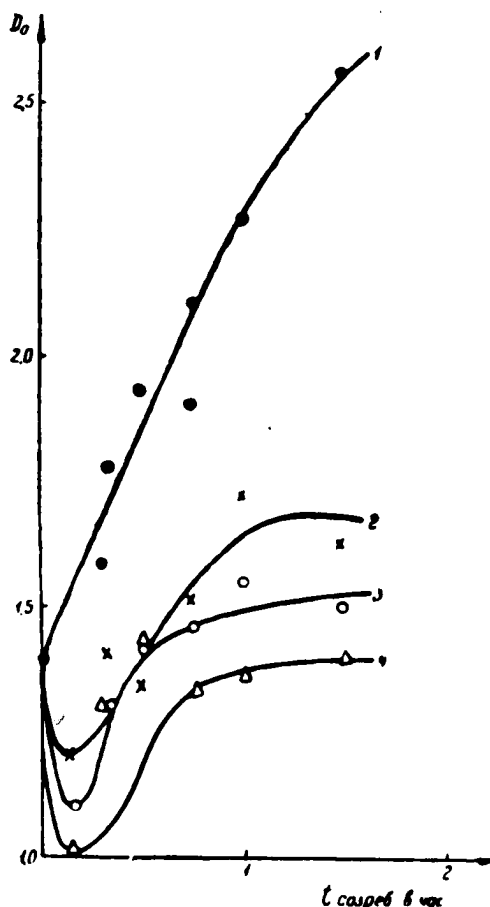


Рис. 9. Влияние $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ на кинетику изменения D_0 . $T = 55^\circ$.

1. Контрольная эмульсия. 2. Введено $2,6 \cdot 10^{-5}$ г-эква на 1 л эмульсии. 3. Введено $7,0 \cdot 10^{-5}$ г-эква на 1 л эмульсии. 4. Введено $17,5 \cdot 10^{-5}$ г-эква на 1 л эмульсии

значительно больше, чем в случае хлорного золота. Можно предположить, что это обстоятельство связано не с индивидуальными особенностями применяемых ионов, а с константами комплексообразования вводимых солей.

При действии на завуалированную эмульсию окислителя другого типа — железосинеродистого калия в большом диапазоне температуры (от 38° до 72°) и концентраций (от $4 \cdot 10^{-5}$ до $100 \cdot 10^{-5}$ г-эква.) наблюдалось снижение плотности вуали. Следует отметить, что величина этого снижения в значительно

меньшей степени, чем в случае применения соли золота, зависит от концентрации вводимой соли, температуры и концентрации ионов брома и водорода (рис. 11).

Наблюдаемое под влиянием солей инертных металлов повышение плотности вуали (по сравнению с контрольной эмульсией)

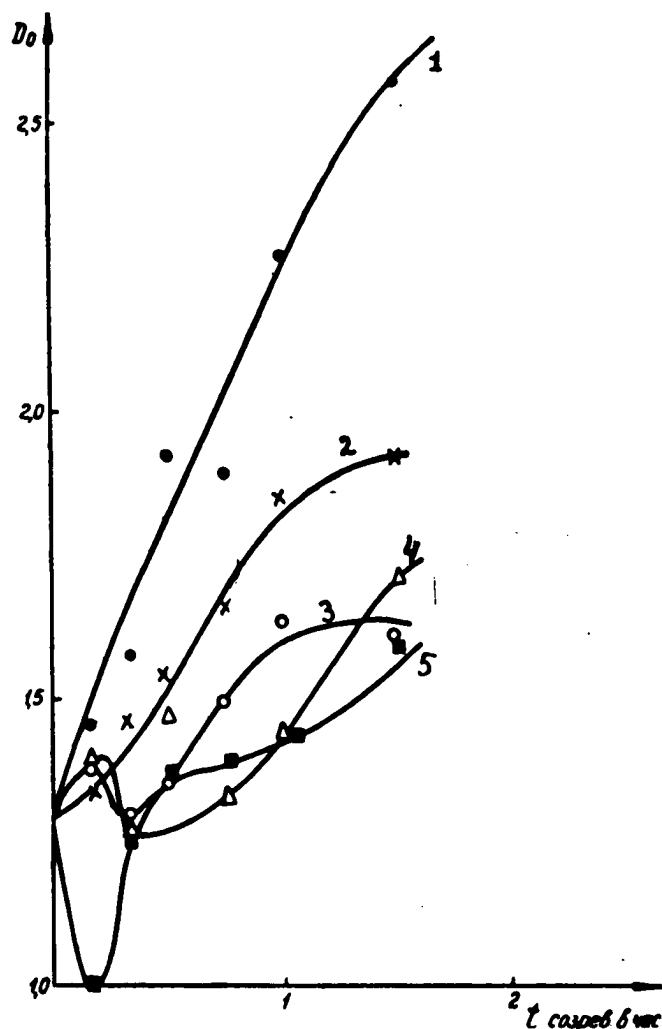
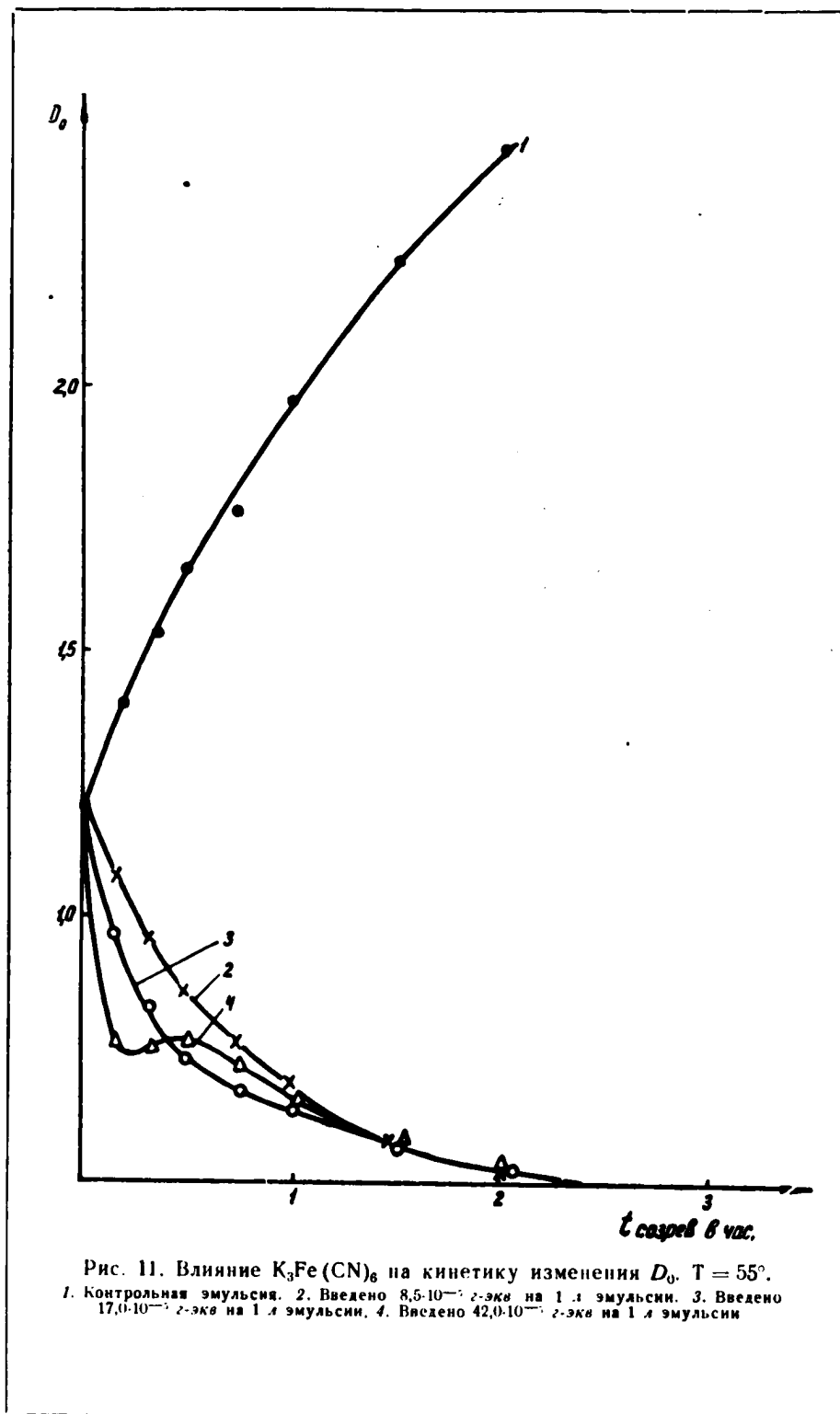


Рис. 10. Влияние PdCl_2 на кинетику изменения D_0 .
 $T = 55^\circ$.

1. Контрольная эмульсия. 2. Введено $4,2 \cdot 10^{-5}$ г-экв на 1 л эмульсии. 3. Введено $8,5 \cdot 10^{-5}$ г-экв на 1 л эмульсии. 4. Введено $25,9 \cdot 10^{-5}$ г-экв на 1 л эмульсии. 5. Введено $43,1 \cdot 10^{-5}$ г-экв на 1 л эмульсии.

в случае железосинеродистого калия не отмечалось. Ни при каких условиях не наблюдалось также и повышение светочувствительности под действием красной кровяной соли.

Суммируя результаты исследования кинетики изменения плотности вуали в процессе созревания эмульсии, следует заметить, что резульативное действие солей золота, платины и иридия



на плотность вуали обусловлено протеканием двух противоположных, с фотографической точки зрения, процессов. В зависимости от условий созревания (температуры, pH и рВг среды, концентрации вводимой соли и др.) существенно изменяется соотношение скоростей процессов, приводящих к падению и росту вуали. В условиях, соответствующих сенсibilизации, превалирующее значение имеет процесс снижения плотности вуали.

Результаты исследования

Примененную в наших опытах эмульсию, подвергнутую длительному созреванию и сильно завуалированную, можно рассматривать как своеобразную модель, так как на ней особенно легко проследить действие солей инертных металлов на плотность вуали. Обнаруженные при исследовании этой модели два противоположных процесса, приводящие к уменьшению и увеличению плотности вуали, связаны, очевидно, с двумя процессами непосредственного взаимодействия солей инертных металлов с центрами вуали. Если будет найдено объяснение физикохимической природы этих процессов, то, по-видимому, в какой-то мере оно может быть распространено и на процесс формирования светочувствительности. В свою очередь, это поможет приблизиться к пониманию механизма сенсibilизации фотографической эмульсии солями инертных металлов и, в частности, к механизму золотой сенсibilизации.

Природа обоих названных процессов станет более или менее понятной, если фотографическую эмульсию вместе с содержащимися в ней солями инертных металлов представить себе в виде сложной окислительно-восстановительной системы. Очевидно, что содержащиеся в фотографической эмульсии восстановители (желатина) способны восстанавливать ионы инертных металлов; с другой стороны, последние могут непосредственно взаимодействовать с серебряными центрами (вуали или светочувствительности).

Первый процесс в условиях созревания может заключаться в том, что при восстановлении золота или другого инертного металла из раствора металл переходит в пересыщенное состояние и осаждается на серебряных центрах как на зародышах. Этот процесс, следовательно, в известной степени аналогичен процессу физического проявления. Очевидно, он должен приводить к увеличению активности как центров вуали, так и центров светочувствительности.

Второй процесс - процесс непосредственного взаимодействия ионов инертных металлов с серебряными центрами - заключается, очевидно, в окислении этих центров, т. е. в переходе электронов с серебряной частицы на ион инертного металла.

Этот процесс, с фотографической точки зрения, должен приводить к понижению плотности вуали, а не к снижению величины светочувствительности. Такой, на первый взгляд, парадоксальный вывод не находится в противоречии с общеизвестным положением о большой реакционной способности дисперсных систем с большой удельной поверхностью, так как при рассмотрении фотографического процесса существенное значение имеет

не общая масса прореагировавших частиц, а их число и индивидуальные размеры. Обладая большой индивидуальной поверхностью, центры вуали будут с большей скоростью терять атомы серебра под влиянием окислителя и, следовательно, с большей скоростью терять свою фотографическую активность, чем более мелкие центры светочувствительности. Не исключена возможность перехода при этом центров вуали в центры светочувствительности.

Высказанные выше соображения о физико-химической сущности процесса, приводящего к увеличению активности серебряных центров, и аналогичного физическому проявлению, находят свое косвенное подтверждение в приведенных в настоящем сообщении экспериментальных данных. Характерной особенностью процесса, приводящего к росту плотности вуали, является независимость скорости его протекания от концентрации (в определенных пределах) ионов золота, если процесс повышения плотности вуали наблюдался в условиях, исключающих процесс окисления (рис. 7). Это обстоятельство, типичное для физического проявления, указывает на то, что в данном случае скорость суммарного процесса определяется скоростью его второй стадии, т. е. скоростью конденсации золота на серебряных частицах.

Типичными условиями, обеспечивающими протекание процесса непосредственного окисления серебряных частиц ионами инертных металлов, являются низкие значения pVg и pH среды, которые, как известно, в то же время являются необходимыми условиями для снижения плотности вуали. Таким образом, наблюдаемое действие солей инертных металлов на плотность вуали перезревшей фотографической эмульсии, выбранной нами для исследования в качестве модели, может быть объяснено тем, что в эмульсии при этом протекают две своеобразные окислительно-восстановительные реакции. Первая из них — это восстановление ионов инертных металлов восстановителями желатины, протекающее аналогично механизму физического проявления, что приводит к увеличению активности центров. Вторая реакция — окисление серебряных центров ионами инертных металлов, приводящее к понижению активности этих центров. В зависимости от условий (температуры, pH и pVg среды и концентрации соответствующей соли) отношение скоростей обоих процессов может претерпевать существенное изменение. Это находит свое выражение в том, что картина изменения плотности вуали во времени под влиянием солей инертных металлов может быть самой различной.

Высказанные соображения позволяют использовать данные, полученные в результате экспериментального исследования влияния солей инертных металлов на плотность вуали, для объяснения важнейших особенностей механизма сенсibilизации фотографических эмульсий солями инертных металлов, в том числе механизма золотой сенсibilизации. Преимущественное (избирательное) окисление наиболее крупных центров — центров вуали — не является, по-видимому, достаточным условием для достижения существенного эффекта золотой сенсibilизации. Это следует, в частности, из хорошо известного факта действия окислителей на светочувствительность фотографических эмуль-

сий. Из рис. 11 видно, что прибавление к эмульсии раствора железосинеродистого калия вызывает значительное снижение плотности вуали. Однако это снижение плотности вуали, по-видимому, ни при каких условиях не сопровождается повышением светочувствительности.

Весьма вероятно, что наряду с окислением центров вуалирования в процессе золотой сенсibilизации не менее важную роль играет и увеличение активности серебряных центров светочувствительности, происходящее по механизму, близкому к механизму физического проявления. Очевидно, в этом случае оптимальный результат золотой сенсibilизации может быть достигнут только при условии оптимального соотношения скоростей обоих процессов. Можно думать, что при таком оптимальном соотношении скоростей этих процессов будет достигнута наибольшая однородность центров светочувствительности.

* * *

В заключение автор выражает благодарность члену корреспонденту АН СССР проф. К. В. Чибисову за интерес, проявленный к работе и обсуждение результатов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Koslowsky R., Z. f. Wiss. Photogr., 1951, 46, 65.
2. Новиков И. А., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 193.
3. Нанр. Kodak. - датск. патент 69, 470, 5-II-52; СА-46-7920а:
Stauffer R. E., Smith W. F. Can. P. 507945, 7.XII-54.
Davly E. P., Berriman R. W., Trivelli A. P. H., Smith W. F.
Brit. P. 618. 061, 6. 05. 46.

И. М. РАТНЕР

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ ЗОЛОТА И ПЛАТИНЫ НА СТРУКТУРУ СЕРЕБРЯНЫХ ЧАСТИЦ

Согласно современным воззрениям [1], фотографический процесс представляет собой единый окислительно-восстановительный процесс роста активных серебряных центров. Поскольку процесс этот является автокаталитическим, можно было бы предположить, что активность центров будет возрастать с увеличением их размеров. Однако хорошо известные явления соляризации и инверсии вуали противоречат этому выводу и заставляют сделать заключение, что активность серебряных центров в фотографической эмульсии зависит не только от их размеров, но и от их внутренней структуры.

Для изучения структуры частиц З. Я. Берестневой, Т. А. Корецкой и В. А. Каргиным была предложена методика [2], основанная на одновременном электрономикроскопическом и электронографическом исследовании. При изучении структуры различных золей эти авторы показали, что вначале, при приготовлении золя, всегда получают крупные, бесформенные образования, имеющие аморфную структуру, а затем, по мере старения золя, происходит постепенный переход его частиц в кристаллическое состояние. Скорость этого процесса для различных золей неодинакова. Среди прочих объектов был изучен золь металлического золота, приготовленный при помощи восстановления хлорного золота белым фосфором [3]. Для этого золя продолжительность существования частиц в аморфном состоянии составляла при комнатной температуре 10—15 минут.

По аналогии с приведенными данными можно было предположить, что серебряные частицы также могут существовать в аморфном и кристаллическом состояниях. Это положение следовало доказать, прежде чем перейти к исследованию структуры серебряных центров, присутствующих в эмульсии и катализирующих ту или иную стадию фотографического процесса.

В качестве объектов исследования были выбраны золи серебра, приготовленные восстановлением окиси серебра белым фосфором, формалином и гидразин-гидратом [4]. Полученные результаты [5] показали полное совпадение качественной картины старения серебряных золей с золями, описанными в указанных выше работах [1, 2]. Продолжительность существования серебряных частиц в аморфном состоянии для золя, приготовленного восстановлением окиси серебра белым фосфором при

комнатной температуре, оказалась значительно больше, чем для золь золота, и составляла приблизительно один час.

Далее было прослежено изменение структуры серебряных центров в фотографической эмульсии в процессе ее созревания и фотолиза [6]. Полученные результаты привели к выводу, что все активные серебряные центры (как центры светочувствительности, так и центры вуали и скрытого изображения, обладают аморфной структурой. Переход серебряных центров в кристаллическое состояние делает их уже неспособными катализировать процесс проявления, как это имеет место при явлениях соляризации и инверсии вуали.

В свете высказанных предположений и в связи с исследованием механизма сенсibilизации фотографической эмульсии солями золота и других инертных металлов, представляло интерес изучить действие ионов инертных металлов на изменение структуры серебряных частиц. Для этой цели в свежеприготовленный серебряный золь, полученный при помощи восстановления окиси серебра белым фосфором, вводили раствор хлорного золота в количестве 1–2% от содержания серебра. Если бы ионы золота, восстанавливаясь под действием присутствующего восстановителя, образовывали индивидуальные (состоящие из одного золота) частицы, масса их была бы явно недостаточной для получения электрономикроскопической, и тем более электронографической, картины. Поэтому наблюдаемая картина действительно должна отражать кинетику старения серебряного золь в присутствии ионов золота. Результаты электрономикроскопического и электронографического исследования такого золь представлены на рис. 1. Полученные данные показывают, что исследуемый золь серебра сразу после прибавления хлорного золота имеет еще аморфную структуру, так же как и свежеприготовленный золь серебра. Однако уже после пятиминутного выстаивания при комнатной температуре начинается переход аморфных серебряных частиц в кристаллическое состояние, в то же время как при отсутствии золота, этот процесс начинается приблизительно через час после приготовления золь. Таким образом ионы золота значительно ускоряют процесс кристаллизации серебряных частиц.

Аналогичные опыты, проведенные с платиновой солью, представлены на рис. 2. Объектом исследования служил тот же серебряный золь, в качестве соли платины был применен хлорплатинат калия. Полученная картина показывает полную идентичность в действии на серебряные центры солей золота и платины. Параллельно была исследована кинетика старения в тех же условиях золь металлической платины, полученного восстановлением хлорплатината калия белым фосфором при комнатной температуре. Данные, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о том, что образующиеся платиновые частицы также обладают аморфной структурой; скорость их перехода в кристаллическое состояние довольно велика и приблизительно равна скорости аналогичного процесса для частиц золота.

В предыдущей статье настоящего сборника [7], при изучении действия ионов золота и других инертных металлов на фотографическую вуаль, был сделан вывод, что повышение светочувствительности эмульсии при добавлении в нее золотой соли

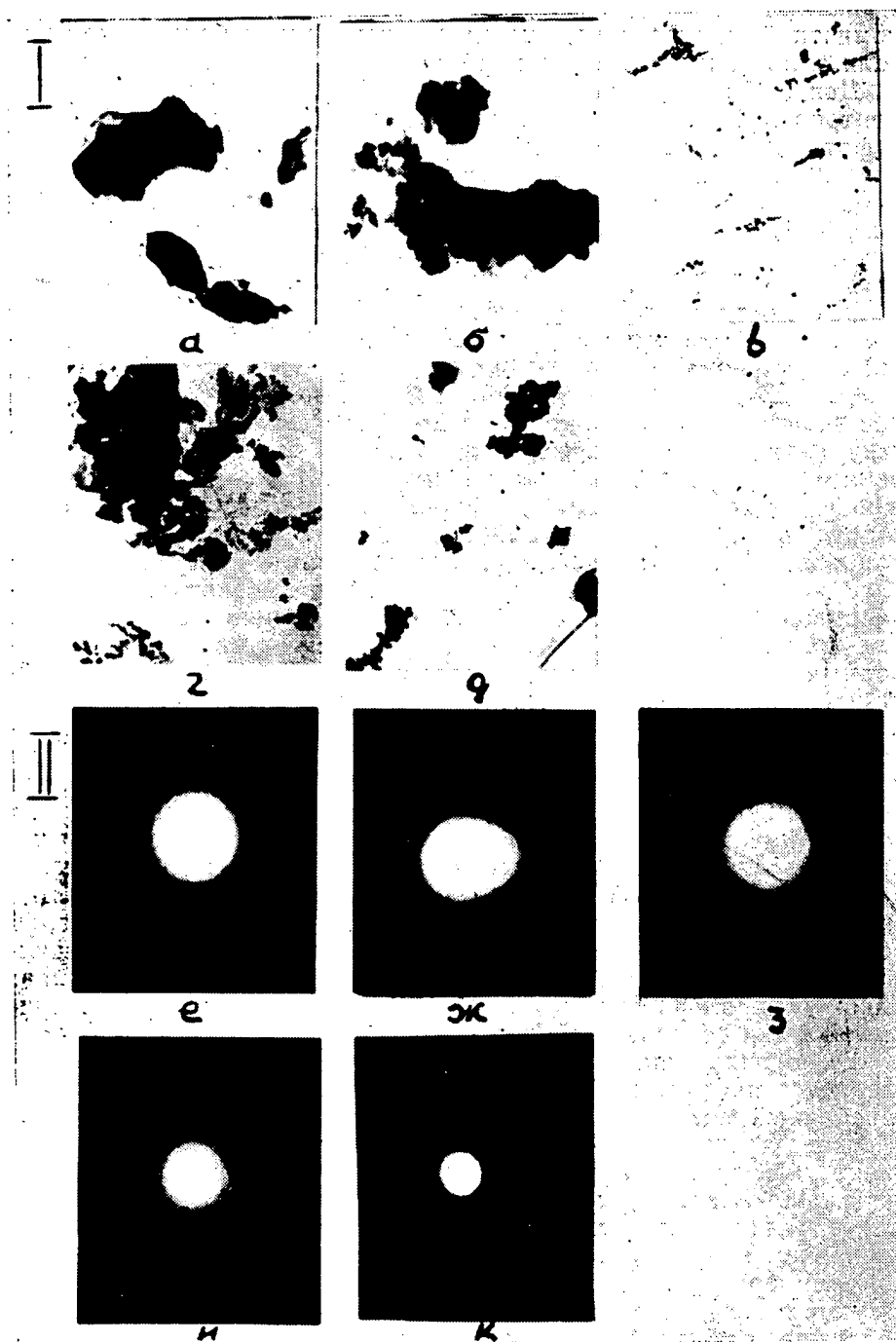


Рис. 1. Кинетика старения Ag-золя в присутствии соли золота.

I. Микрофотографии

а) Свежеприготовленный золь; б) золь сразу после введения AuCl_3 ; после прибавления соли золота; в) через 5 мин.; г) через 15 мин.; д) через 1 час.

II. Электронограммы

е) Свежеприготовленный золь; ж) золь сразу после введения AuCl_3 ; после прибавления соли золота; з) через 5 мин.; и) через 15 мин.; к) через 1 час.

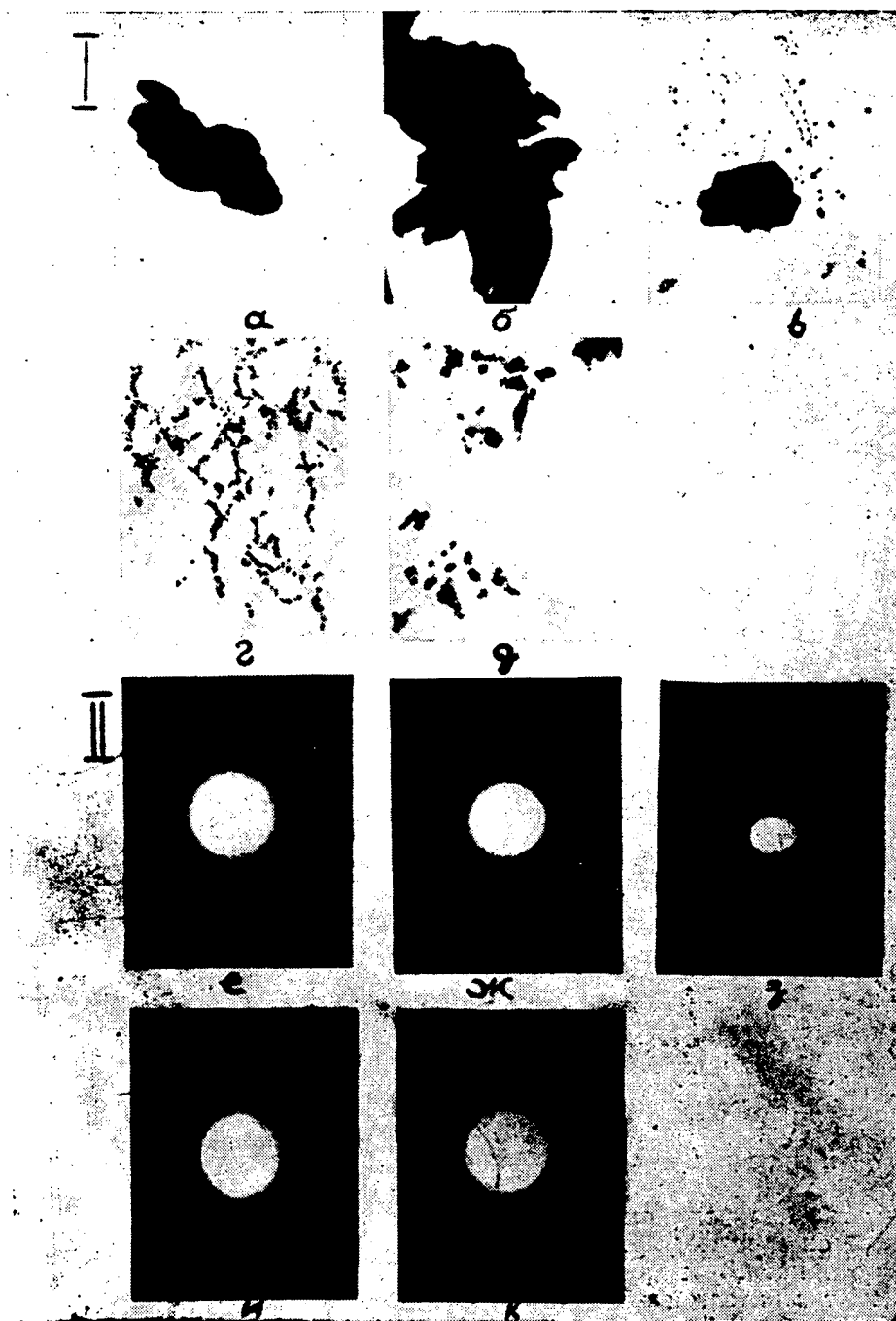


Рис. 2. Кинетика старения Ag-золя в присутствии соли платины.

I. Микрофотографии

а) Свежеприготовленный золь; б) золь сразу после введения K_2PtCl_6 ; после прибавления соли платины; в) через 5 мин.; г) через 10 мин.; д) через 30 мин.

II. Электронограммы

е) Свежеприготовленный золь; ж) золь сразу после введения K_2PtCl_6 ; после прибавления соли платины; з) через 5 мин.; и) через 10 мин.; к) через 30 мин.

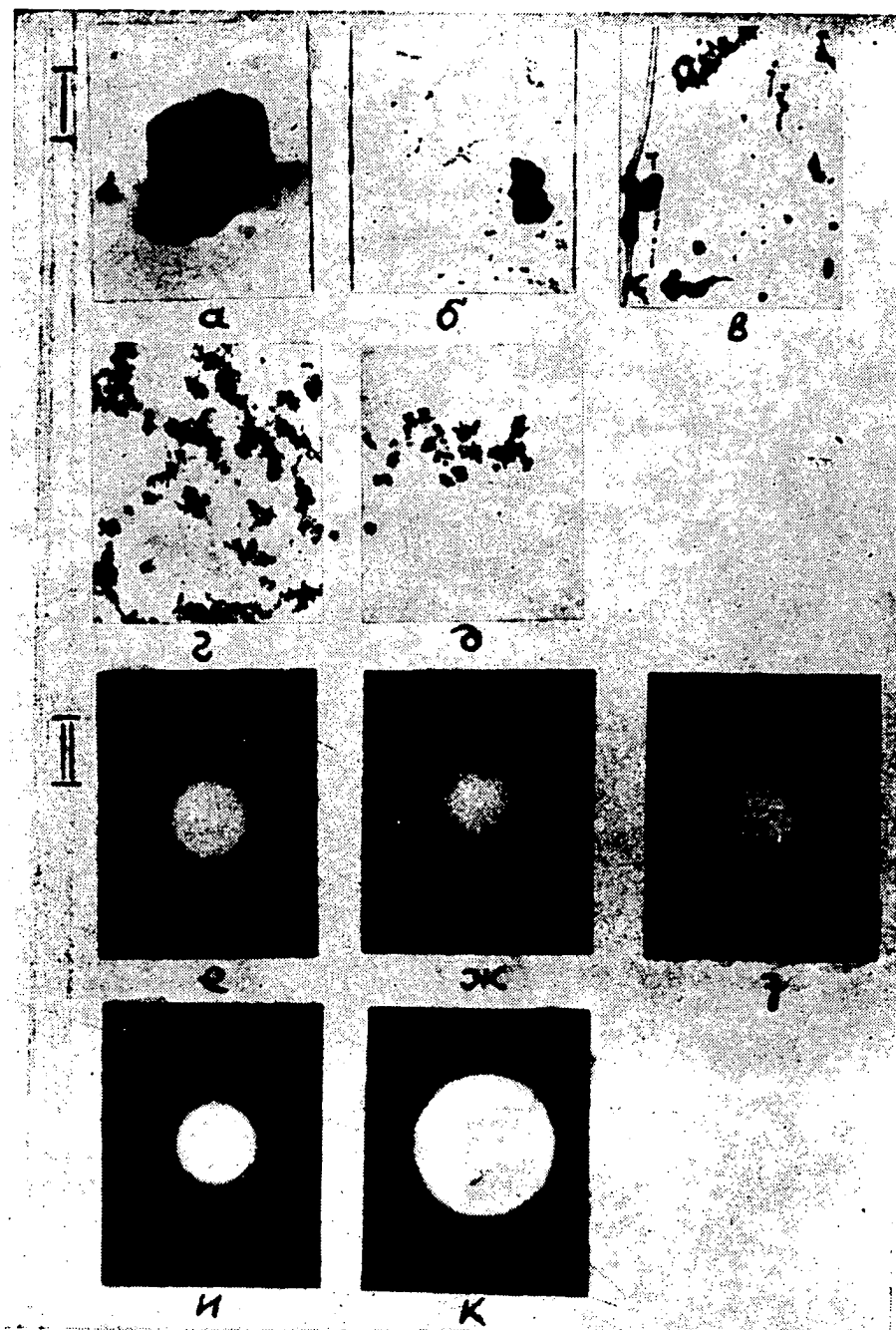


Рис. 3. Кинетика старения Pt-золя.

I. Микрофотографии

а) Свежеприготовленный золь; после приготовления золь; б) через 5 мин.; в) через 10 мин.; г) через 20 мин.; д) через 1 час.

II. Электронограммы

е) Свежеприготовленный золь; после приготовления золь; ж) через 5 мин.; з) через 10 мин.; и) через 20 мин.; к) через 1 час

может быть обусловлено инактивацией серебряных центров вуали вследствие окисления последних ионами золота. Результаты электрономикроскопического исследования серебряных частиц, изложенные в настоящей работе, позволяют высказать предположение, что инактивация центров вуали, как предполагаемая причина повышения светочувствительности, может происходить не только путем окисления серебряных частиц, но и путем перехода их под действием ионов инертных металлов в неактивное, кристаллическое состояние. Оба объяснения механизма взаимодействия этих ионов с серебряными центрами вуали не противоречат друг другу, и не исключена возможность одновременного протекания указанных процессов.

* * *

Автор настоящей статьи выражает благодарность чл. корр. АН СССР проф. К. В. Чибинову за интерес, проявленный к этой работе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чибинов К. В., Титов А. А., Тр. НИКФИ, 1948, 8, 95;
Чибинов К. В., Успехи научн. фотогр., 1957, 5, 5.
2. Берестнева З. Я., Корецкая Т. А., Каргин В. А., Коллоидный ж., 1950, 12, 338; 1951, 13, 323.
3. Берестнева З. Я., Корецкая Т. А., Каргин В. А., Коллоидный ж., 1952, 14, 395.
4. Voigt J., Das kolloide Silber, Leipzig, 1929.
5. Ратнер И. М., Корецкая Т. А., Каргин В. А., Коллоидный журн., 1956, 18, 469.
6. Ратнер И. М., Чибинов К. В., Каргин В. А., Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 7; Труды НИКФИ, 1957, 10 (20), 31.
7. Ратнер И. М., Труды НИКФИ (см. статью 3 настоящего выпуска).

В. И. ШЕБЕРСТОВ

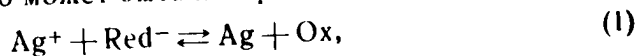
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЯВЛЕНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ

Содержание

1. Введение.
2. Энергия активации проявления и общий метод ее определения.
3. Формула, связывающая величины энергии активации проявления и степени избирательного действия проявителя.
4. Обзор факторов, от которых зависит энергия активации фотографического проявления.
5. Исследование подчиняемости кинетики проявления фотографических слоев уравнению Аррениуса.
6. Способы выражения скорости и энергия активации проявления.
7. Диффузионные явления в фотографическом слое и энергия активации проявления.
8. Зависимость энергии активации проявления от экспозиции и продолжительности проявления.
9. Физическое содержание экспериментально определяемых величин энергии активации проявления.
10. Зависимость энергии активации проявления от степени созревания и от состава фотографической эмульсии.
11. Влияние противовуалирующих и стабилизирующих веществ на энергию активации проявления.
12. Температурная зависимость восстановления золь бромид серебра и серебряных солей бензотриазола и 5-метил-7-окси-2, 3, 4-триазиндолина.
13. Зависимость энергии активации проявления от выбора проявляющего вещества.
14. Отношения между энергией активации проявления и избирательным действием проявителей на фотографические слои.
15. Механизм избирательного действия проявителей на фотографические слои.
16. Литература.

1 Введение

Фотографическое проявление в химическом отношении представляет собой окислительно-восстановительную реакцию, в ходе которой ионы серебра (Ag^+) восстанавливаются до свободного серебра (Ag), а молекулы или ионы проявляющего вещества окисляются, что может быть изображено следующей схемой:



где Red^- — восстановленная, а Ox — окисленная формы проявляющего вещества. Однако не всякая реакция подобного типа может служить фотографическому проявлению, поскольку непременным условием проявления является "избирательный" характер восстановления серебра, заключающийся в том, что про-

явление на экспонированных участках фотографического слоя протекает быстрее, чем на участках слоя, не подвергнутых действию света. Между тем, известно, что не каждый восстановитель, способный восстанавливать серебро фотографического слоя, осуществляет восстановление избирательно. Так, например, в результате погружения экспонированного фотографического слоя в щелочной раствор хлористого олова (т. е. в раствор, содержащий станнит-ионы) мы получаем равномерное почернение всех участков слоя, независимо от того, действовал свет на эти участки или нет.

Избирательный характер фотографического проявления обусловлен каталитическим действием центров скрытого изображения и зародышей серебра, растущих в процессе проявления. Таким образом, механизм избирательного действия проявителей на фотографические слои связан с механизмом катализа реакции, схематически изображенной формулой (1).

Как известно, действие гетерогенного катализатора вызывает снижение энергии активации катализируемой реакции. Из этого положения мы исходим для объяснения механизма избирательного действия проявителей на фотографические слои. Другими словами, предполагается, что более быстрое восстановление серебра на экспонированных участках слоя обусловлено более низкой энергией активации восстановления серебра „экспонированных“ эмульсионных зерен по сравнению с энергией активации восстановления серебра „неэкспонированных“ зерен. С этой точки зрения, возможно, что различия в степени избирательного действия разных восстановителей (например различия действия на слои парааминофенола и станнита натрия) вызваны различиями в степени снижения энергии активации восстановления серебра этими восстановителями.

2. Энергия активации проявления и общий метод ее определения

Прежде чем переходить к изложению результатов экспериментальной работы, мы считаем полезным коротко остановиться на физическом содержании понятия „энергия активации проявления“ и на методе ее определения.

Как известно, зависимость скорости химических реакций от температуры в большинстве случаев подчиняется эмпирическому уравнению Аррениуса

$$\ln v = A - \frac{B}{T}, \quad (2)$$

где v — скорость реакции, T — температура в градусах абсолютной шкалы, а A и B — константы. Скорость v обычно выражают константой K скорости реакции, и уравнение Аррениуса принимает такой вид:

$$\ln K = A - \frac{B}{T}. \quad (3)$$

Вместе с тем, согласно представлениям химической кинетики, скорость реакции определяется числом эффективных соударений (Z) реагирующих частиц:

$$v = K \cdot Z. \quad (4)$$

При этом принимается весьма вероятное допущение, что из общего числа соударений эффективными оказываются соударения только тех частиц, суммарная энергия которых равна или больше некоторой критической величины ϵ , называемой энергией активации реакции.

Число N активных молекул легко может быть подсчитано при помощи закона распределения Больцмана. Согласно этому закону, основанному на общих принципах термодинамики, число частиц N , обладающих энергией, равной или большей ϵ , составляет:

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{\epsilon}{RT}}, \quad (5)$$

где N_0 —общее число частиц, R —газовая постоянная, а e —основание натуральных логарифмов. Как видно из формулы (5), число реакционноспособных частиц возрастает с увеличением температуры по экспоненциальному закону.

Понятно, что энергия активации ϵ представляет собой сумму энергий.

$$\epsilon = \epsilon_A + \epsilon_B, \quad (6)$$

где ϵ_A и ϵ_B — энергии частиц A и B , вступающих во взаимодействие. Согласно закону Больцмана,

$$N_A = N_{0A} \cdot e^{-\epsilon_A/RT} \text{ и } N_B = N_{0B} \cdot e^{-\epsilon_B/RT}, \quad (7)$$

где N_A и N_B — числа активных частиц A и B , а N_{0A} и N_{0B} — общие количества частиц A и B .

Понятно далее, что число эффективных соударений пропорционально произведению чисел активных частиц:

$$Z = K_1 \cdot N_A \cdot N_B. \quad (8)$$

Принимая во внимание формулы (4, 7 и 8), имеем

$$v = K \cdot K_1 \cdot N_{0A} \cdot N_{0B} \cdot e^{-\epsilon_A/RT} \cdot e^{-\epsilon_B/RT} \quad (9)$$

Принимая во внимание формулу (6) и обозначая $P = K \cdot K_1 \cdot N_{0A} \cdot N_{0B}$, получаем

$$v = P \cdot e^{-\epsilon/RT}. \quad (10)$$

Логарифмирование формулы (10) дает:

$$\ln v = \ln P - \frac{\epsilon}{RT}. \quad (11)$$

Из сопоставления (2 и 11) понятно, что

$$A = \ln P, \text{ а } B = \frac{\epsilon}{R}. \quad (12)$$

Уравнение Аррениуса графически выражается прямой линией в прямоугольной системе координат, если по оси абсцисс откладывать величины $1/T$, а по оси ординат величины $\ln v$. Константа B численно равна тангенсу угла наклона прямой над осью абсцисс. Зная B , легко найти ϵ при помощи формулы (12).

Возможен также аналитический способ определения энергии ε . Исходя из формулы (10), написав соответствующие выражения для температур T_1 и T_2 и полагая, что P не зависит от температуры (в действительности P изменяется пропорционально $\sqrt{T}$, но это изменение незначительно и при небольшом интервале ΔT им можно пренебречь), после логарифмирования, перехода от натуральных логарифмов к десятичным, вычитания из большей величины меньшей и алгебраических преобразований мы получим:

$$\varepsilon = \frac{2,3 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{v_2}{v_1}, \quad (13)$$

где v_1 и v_2 — скорости при температурах T_1 и T_2 .

Вышесказанное относится к любой химической реакции, в том числе к реакции фотографического проявления. В последнем случае под частицами A и B следует понимать молекулы (или ионы) проявляющего вещества и частицы галогенида серебра. То обстоятельство, что частицы проявляющего вещества подвижны, а галогенид серебра в виде эмульсионных зерен закреплен в определенных местах эмульсионного слоя, не меняет исходных рассуждений и теория эффективных соударений остается в силе. Методическое затруднение в этом случае (как и во многих других случаях химической кинетики гетерогенных реакций) заключается в том, что скорость реакции может регулироваться не только числом эффективных соударений, а также скоростью поступления, т. е. скоростью диффузии частиц проявляющего вещества к месту реакции. Этот и некоторые другие методические вопросы, связанные со спецификой реакции в фотографическом слое, рассмотрены ниже, в разделах 5—9.

3. Формула, связывающая величины энергии активации проявления и степени избирательного действия проявителя

Как было указано выше (см. раздел I), согласно нашим представлениям, избирательное действие проявителей на фотографические слои обусловлено более низкой энергией активации восстановления серебра экспонированных эмульсионных зерен по сравнению с восстановлением серебра при проявлении вуали. Другими словами, мы полагаем, что при прочих равных условиях избирательное действие проявителей тем больше, чем больше энергия активации проявления вуали (ε_f). При некоторой же постоянной величине ε_i избирательное действие проявителей тем больше, чем меньше энергия активации проявления оптических плотностей изображения (ε_i). Исходя из этого, можно предположить, что степень избирательного действия проявителя (U) будет тем больше, чем больше разность $\Delta\varepsilon$ величин ε_f и ε_i :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_f - \varepsilon_i. \quad (14)$$

Следовательно, существует функциональная зависимость

$$U = f(\Delta\varepsilon). \quad (15)$$

Для количественной характеристики избирательного действия проявителей на фотографические слои было введено [1, 2, 3] понятие „степень избирательного действия“ проявителя, или,

сокращенно, „селективность проявления“. Поскольку избирательный характер проявления обусловлен большей скоростью проявления оптических плотностей изображения на экспонированных участках слоя по сравнению с проявлением оптических плотностей вуали, для количественного выражения селективности проявления целесообразно было взять отношение скоростей проявления изображения и вуали. В соответствии с этим селективность проявления U была выражена следующим образом:

$$U = K \cdot \frac{v_i}{v_f}, \quad (16)$$

где K — коэффициент пропорциональности, а v_i и v_f — скорости проявления оптических плотностей изображения и вуали.

В тех случаях, когда $v_i > v_f$, в процессе проявления увеличивается разность между величинами оптических плотностей изображения (D_i) и вуали (D_f), т. е. проявитель работает избирательно. При $v_i = v_f$ избирательное действие проявителя на фотографический слой равно нулю, а при $v_i < v_f$ селективность проявления, очевидно, переходит из области положительных в область отрицательных значений.

Пользуясь формулой (16), надо помнить, что проявление протекает избирательно ($v_i > v_f$) при $U > K$; неизбирательно ($v_i = v_f$) проявление протекает при $U = K$ и, наконец, проявление протекает „обращенно“, вуаль нарастает быстрее, чем плотности изображения, ($v_i < v_f$) при $U < K$.

Для того, чтобы связать в единую формулу величины селективности (U) и энергии активации (ϵ), напомним выражения для скоростей v_i и v_f . Исходя из формулы (10), имеем

$$v_i = P_i \cdot e^{-\epsilon_i/RT}, \quad (17)$$

$$v_f = P_f \cdot e^{-\epsilon_f/RT}. \quad (17a)$$

Предэкспоненциальные множители, как будет показано ниже (раздел 4), лишь в редких случаях равны. В большинстве же случаев $P_i < P_f$.

Подставляя выражения (17 и 17a) в формулу (16), мы получим:

$$U = K \cdot \frac{v_i}{v_f} = K \cdot \frac{P_i}{P_f} e^{\frac{\Delta\epsilon}{RT}}. \quad (18)$$

Выражение (18) — искомая формула, связывающая степень избирательного действия проявителя и величины энергии активации проявления. Из формулы (18) видно, что при прочих равных условиях селективность проявления должна быть тем больше, чем больше разность величин энергии активации проявления вуали и изображения ($\Delta\epsilon = \epsilon_f - \epsilon_i$). Однако, как видно из формулы (18), селективность проявления (U) зависит не только от разности $\Delta\epsilon$, но также и от отношения величин P_i и P_f .

4. Обзор факторов, от которых зависит энергия активации проявления

В реакции восстановления серебра в процессе проявления, как видно из уравнения (1), участвуют по меньшей мере два

вещества: ионы Ag^+ и ионы (или молекулы) проявляющего вещества. В соответствии с этим, возможно, что энергия активации восстановления серебра будет находиться в зависимости от энергетического состояния как ионов Ag^+ , так и ионов (или молекул) проявляющего вещества.

Восстанавливаемые ионы Ag^+ могут быть в свободном состоянии в растворе (свободное состояние и здесь, конечно, отослательно, поскольку ионы в растворе гидратированы). Но ионы Ag^+ могут оставаться включенными в кристаллическую решетку галогенида серебра и в этом случае может потребоваться иная энергия активации, чем при восстановлении серебра из раствора. Можно предположить далее, что энергия активации восстановления серебра из кристаллических решеток различных галогенидов (AgCl , AgBr , AgI) будет различной, так как ионы Ag^+ в различных кристаллических решетках будут находиться в различных энергетических состояниях. Но и в пределах одного типа кристаллической решетки энергетическое состояние ионной решетки неидеальных кристаллов может быть различным в зависимости от наличия примесных центров, от тех или других дефектов решетки и т. д. Можно предвидеть также многие другие факторы, изменяющие энергетическое состояние ионов Ag^+ и оказывающие влияние на энергию активации рассматриваемой реакции.

Мы вправе ожидать, что состояние другого вещества, участвующего в реакции, т. е. состояние частиц проявляющего вещества, также должно оказывать влияние на энергию активации восстановления серебра. Особенности энергетического состояния Red^- (уравнение 1) могут быть связаны с различной химической структурой восстановителей. Следовательно, естественно ожидать, что при работе с разными проявляющими веществами потребуется различная энергия активации реакции проявления. Однако различия энергии активации возможны и при использовании одного и того же проявляющего вещества, если оно находится в различных энергетических состояниях, например в ионном или в молекулярном состоянии, в зависимости от pH раствора. Адсорбция проявляющего вещества на галогенидном или металлическом серебре, в свою очередь, может изменить энергию активации реакции проявления.

Другие составные части проявителя, помимо проявляющего вещества, также могут оказывать влияние на энергию активации проявления, поскольку они в той или другой степени могут влиять на состояние как Ag^+ , так и Red^- . Так, например, изменение pH, как уже было указано, может менять состояние Red^- ; содержание сульфита натрия в проявителе в какой-то степени сказывается на растворимости галогенида серебра; наличие бромистого калия в проявителе может, с одной стороны, создавать энергетический барьер в результате адсорбции ионов брома на поверхности галогенида серебра и, с другой стороны, изменять его растворимость. Находящиеся в растворе ионы серебра могут взаимодействовать с составными частями проявителя (с сульфитом натрия, с противовуализирующим веществом и др.), образуя комплексные соли, например типа $\text{K}[\text{AgBr}_2]$, энергия активации восстановления которых может быть иной, чем у свободных или включенных в кристаллическую решетку ионов Ag^+ .

Вышеизложенное определяет направления нашего исследования. Существенно при этом уточнить некоторые методические вопросы определения энергии активации фотографического проявления. Дело в том, что при работе не с модельными, а с реальными фотографическими слоями мы имеем дело с весьма сложными гетерогенными системами. Скорость реакции проявления в них зависит не только от скорости химического взаимодействия молекул (или ионов) проявляющего вещества с галогенидом серебра, но и от некоторых побочных факторов, в частности от скорости диффузии в слое составных частей проявителя и продуктов его окисления. Понятно, что при указанных обстоятельствах могут возникнуть сомнения в том, что величины энергии, вычисляемые из эмпирически определяемых температурных коэффициентов проявления фотографических слоев, действительно представляют собой энергию активации реакции восстановления галогенида серебра проявителем, а не какие-то другие, может быть даже случайные, величины. Эти методические вопросы рассматриваются ниже в разделах 5—9. Как будет видно из дальнейшего изложения, мы, основываясь на экспериментальных материалах, приходим к выводу, что принятая нами методика действительно дает величины энергии активации фотографического проявления, хотя и с некоторыми ограничениями (см. раздел 9).

5. Исследование подчиняемости кинетики проявления фотографических слоев уравнению Аррениуса

С методической стороны необходимо прежде всего рассмотреть вопрос о подчиняемости кинетики проявления фотографических слоев уравнению Аррениуса, поскольку определение энергии активации возможно лишь для тех процессов, которые следуют этому закону.

В литературе неоднократно указывалось [4—13], что кинетика проявления фотографических слоев в интервале обычно применяемых температур в достаточной степени соответствует закону Аррениуса. Начиная нашу работу, мы считали должным исследовать этот вопрос заново, применительно к тем слоям, с которыми мы работали.

В наших опытах во всех случаях была обнаружена хорошая подчиняемость кинетики проявления фотографических слоев закону Аррениуса. На рис. 1 и 2 даны примеры, иллюстрирующие это обстоятельство. Здесь по оси абсцисс отложены величины $1/T$, умноженные на 10^3 в целях удобства числового выражения величин. По оси ординат отложены величины $2 + \lg t$, где слагаемое 2 взято также в целях удобства числового выражения величин. Значения скорости v выражены величинами обратными времени t , необходимому для достижения заданной оптической плотности D . Рис. 1а и 1б относятся к проявлению негативной киноплёнки АМ, а рис. 2а и 2б — к проявлению позитивной киноплёнки МЗ. Рис. 1а и 2а выражают отношения при проявлении оптических плотностей вуали (D_v), а рис. 1б и 2б — при проявлении оптических плотностей изображения (D_i), лежащих в средней части характеристической кривой.

Как видно из приведенных графиков (рис. 1 и 2), в исследованном интервале температур (от 5 до 25°C) экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые. Это обстоятельство дает возможность в ряде случаев ограничиться двумя точками, т. е. проводить вычисление энергии ϵ по результатам определения скорости проявления только при двух температурах T_1 и T_2 . Все это позволило вывести приведенную выше формулу (13).

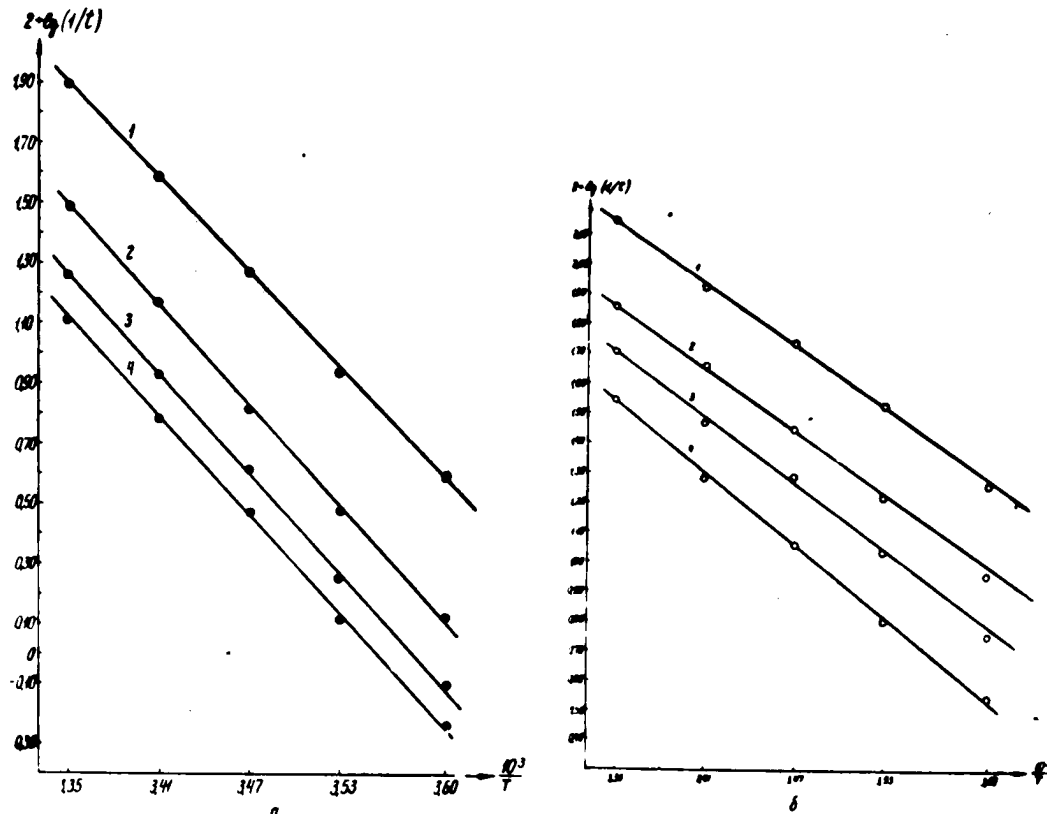


Рис. 1. Подчиняемость кинетики проявления негативной киноплёнки АМ уравнению Аррениуса

а. Проявление оптических плотностей вуали (D_f).

Обозначения прямых:

1. $D_f = 0.2$. 2. $D_f = 0.3$. 3. $D_f = 0.4$. 4. $D_f = 0.5$.

б. Проявление оптических плотностей изображения (D_i).

Обозначение прямых:

1. $D_i = 0.5$. 2. $D_i = 0.8$. 3. $D_i = 1.0$. 4. $D_i = 1.2$.

6. Способы выражения скорости и энергия активации проявления

При вычислении энергии активации проявления существенным является также вопрос, каким образом выражать скорость (v) процесса проявления. В классической форме закон Аррениуса записывается в виде формулы (3), т. е. при вычислениях энергии активации используют константы (K) скорости реакции. Однако, применительно к фотографическому проявлению, здесь возникает то существенное затруднение, что на практике не всегда

удается найти кинетический закон, удовлетворительно выражающий действительный ход проявления, и однозначное нахождение констант скорости проявления становится почти невозможным. Поэтому исследователи, как отечественные, так и зарубежные, при определении величин ϵ зачастую, вместо использования

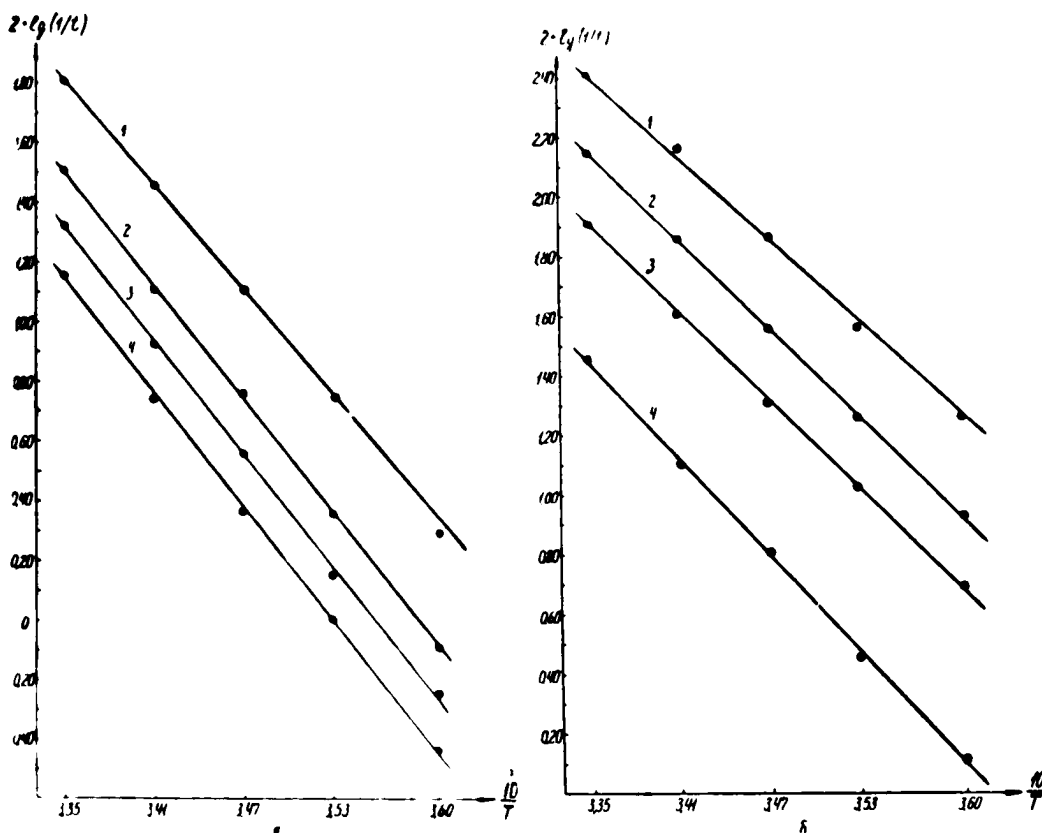


Рис. 2. Подчиняемость кинетики проявления позитивной киноплёнки МЗ уравнению Аррениуса.

а. Проявление оптических плотностей в негативе (D_f).

Обозначение прямых

1. $D_f = 0.1$, 2. $D_f = 0.2$, 3. $D_f = 0.3$, 4. $D_f = 0.5$.

б. Проявление оптических плотностей позитива (D_i).

Обозначение прямых

1. $D_i = 0.5$, 2. $D_i = 1.0$, 3. $D_i = 1.5$, 4. $D_i = 2.0$.

констант скорости реакции, выражали скорости v другими способами. Чаще всего скорость определяли как величину, обратную времени достижения некоторой заданной оптической плотности [5, 6, 7, 10, 12, 13 и др.]:

$$v = \frac{1}{t_{D \text{ const}}} \quad (19)$$

Джемс, помимо этого, в некоторых случаях [9, 12] определял скорость проявления по максимальному градиенту кривой $D-t$, выражающей зависимость оптической плотности от времени про-

явления. Мы же в ранее опубликованных работах [15, 16, 17, 18] выражали скорость либо формулой [19], либо следующим образом:

$$v = \frac{dD}{dt} \approx \frac{\Delta D}{\Delta t} \quad (20)$$

Необходимо рассмотреть правомерность выражения скорости v разными способами при вычислениях величин ϵ . В некоторых случаях удастся сопоставить величины ϵ , выражая скорости v всеми вышеуказанными способами. Как уже отмечалось в одной из наших работ [19], в некоторых случаях, при использовании маловуализирующих проявителей, проявление оптических плотностей изображения в относительно широком интервале времени удовлетворительно следует уравнению скорости реакции первого порядка:

$$D = D_{\infty} (1 - e^{-Kt}), \quad (21)$$

что дает возможность вычисления констант K .

Ниже (таблица 1) приведены экспериментальные результаты, относящиеся к четырем подобным случаям; использованные светочувствительные материалы и проявители указаны в таблице. Стандартные проявители (глициновый и п-аминофеноловый) имели следующий состав: проявляющее вещество М/20, сульфит натрия безводный 25 г, сода безводная 25 г, вода—до 1 л. Приведенные в таблице цифры представляют собой средние величины энергии активации, относящиеся к тому интервалу продолжительностей проявления, в пределах которого константы скорости (K) сохраняли постоянное значение (чаще всего — в пределах оптических плотностей от 0,4—0,8 до 1,1—1,8). В таблице 1 приняты следующие обозначения: ϵ_K —величины энергии активации, вычисленные из учета констант (K) скорости проявления; $\epsilon_{1/t}$ —величины ϵ , вычисленные из $v = \frac{1}{t}$; ϵ_{Δ} —величины ϵ , вычисленные из $v = \frac{\Delta D}{\Delta t}$.

Таблица 1
Величины энергии активации проявления (ϵ ккал/моль), вычисленные при разных способах выражения скорости проявления оптических плотностей изображения

Светочувствительный материал	Проявитель	ϵ_K	$\epsilon_{1/t}$	ϵ_{Δ}
Аэропенка тип 10	Проявитель Чибисова	19	19	18
Импортная аэропенка	Глициновый стандартный	12	12	12
"	п-аминофеноловый стандарт.	17	17	16
Отечественная	"	14	15	15

Как видно из таблицы 1, было получено удовлетворительное совпадение величин ϵ при трех разных способах выражения скорости v . Данное обстоятельство вполне закономерно, так как легко показать, что в том случае, когда кинетика проявления

при использованных температурах следует уравнению реакции первого порядка (уравнение 21), должно иметь место равенство температурных коэффициентов α при трех указанных способах выражения скорости:

$$\alpha_K = \alpha_{1/t} = \alpha_\Delta. \quad (22)$$

Действительно, пусть проявление проводится при двух температурах T_1 и T_2 , причем в кинетические уравнения входят соответственно константы скорости K_1 и K_2 . Одна и та же оптическая плотность D будет достигнута при продолжительностях проявления t_1 и t_2 . Исходя из формулы (21), можно написать:

$$D = D_{\infty_1} (1 - e^{-K_1 t_1}) = D_{\infty_2} (1 - e^{-K_2 t_2}). \quad (23)$$

Принимая вероятное допущение, что предельные оптические плотности (D_{∞}), соответствующие данной экспозиции при температурах T_1 и T_2 весьма близки (т. е. практически $D_{\infty_1} = D_{\infty_2}$), получим:

$$e^{-K_1 t_1} = e^{-K_2 t_2}. \quad (24)$$

Отсюда температурный коэффициент α будет равен

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1} = \frac{t_1}{t_2}. \quad (25)$$

Таким образом, мы получаем одну и ту же величину α (а следовательно и ϵ), выражая скорости проявления как через константы K , так и через величины $\frac{1}{t}$.

Температурный коэффициент проявления α_Δ выражается следующим образом:

$$\alpha_\Delta = \frac{\Delta D_2}{\Delta D_1} = \frac{dD_2}{dD_1} = \frac{dD_2/dt}{dD_1/dt}, \quad (26)$$

где dD_2/dt и dD_1/dt — скорости проявления соответственно при температурах T_1 и T_2 . Но

$$\frac{dD_1}{dt} = K_1 (D_{\infty_1} - D) \text{ и } \frac{dD_2}{dt} = K_2 (D_{\infty_2} - D). \quad (27)$$

Если определять скорости проявления при некоторой оптической плотности D , то при условии равенства $D_{\infty_1} = D_{\infty_2}$ будем иметь:

$$D_{\infty_1} - D = D_{\infty_2} - D, \quad (28)$$

т. е.

$$\alpha_\Delta = \frac{K_2}{K_1}. \quad (29)$$

Сопоставляя выражения [25 и 29], мы убеждаемся в справедливости равенства [22].

Равенство [25] было доказано при условии, что предельная оптическая плотность D_∞ не меняется с изменением температуры. В действительности же величина D_∞ должна изменяться

с изменением температуры, поскольку при этом изменяется окислительно-восстановительный потенциал проявительной системы. Однако это изменение в узком интервале температур весьма незначительно.

В тех случаях, когда константы скорости (K), вычисленные из учета уравнения [21], в более или менее широком интервале продолжительностей проявления не оставались постоянными, мы сравнивали величины ε , вычисленные только при двух способах выражения скорости ($v = \frac{1}{t}$ и $v = \frac{\Delta D}{\Delta t}$). При этом, как показал обширный экспериментальный материал, в большинстве случаев наблюдалось удовлетворительное совпадение величин $\varepsilon_{1/}$ и ε_{Δ} . Соответствующий пример приведен в таблице 2, где даны температурные коэффициенты $\alpha_{1/}$ и α_{Δ} , вычисленные при различных оптических плотностях вуали (D_v) и изображения (D_i) лабораторной фотографической эмульсии (продолжительность второго созревания $2^{1/2}$ часа).

Таблица 2

Температурные коэффициенты (α) проявления, вычисленные при двух разных способах выражения скорости проявления оптических плотностей вуали (f) и изображения (i)

		Оптические плотности, к которым относятся величины α										
		0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2
f	$\alpha_{1/}$	4,0	5,8	6,0	—	—	—	—	—	—	—	—
	α_{Δ}	4,0	6,1	6,1	—	—	—	—	—	—	—	—
i	$\alpha_{1/}$	—	—	2,5	2,5	2,5	2,5	2,4	2,3	2,3	2,3	2,3
	α_{Δ}	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,3	2,3	2,3	2,3	—	—

Следует отметить, что в некоторых случаях величины $\alpha_{1/}$ и α_{Δ} (и, следовательно, величины $\varepsilon_{1/}$ и ε_{Δ}) совпадают плохо и различия лежат за пределами ошибок опыта. Обращаясь к литературе, надо указать, что Джемс [12] также нашел, что величины $\varepsilon_{1/}$ и ε_{Δ} в некоторых случаях совпадают (например проявление амидолом при $pH = 9,45$), а в некоторых — заметно различаются (например, проявление метолом). Следует отметить, впрочем, что величины $\varepsilon_{1/}$ и ε_{Δ} в работе Джемса не вполне сопоставимы, так как энергия $\varepsilon_{1/}$, определяемая по максимальному углу наклона кривой $D - t$, относилась, фактически, к плотностям, существенно большим, чем в первом случае. Джемс справедливо указывает [12], что величины $\varepsilon_{1/}$ в его опытах относятся к индукционной стадии проявления, а величины ε_{Δ} — к более поздней стадии.

Нетрудно понять, что в общем случае совпадение величин $\varepsilon_{1/}$ и ε_{Δ} должно иметь место тогда, когда при той оптической плотности, при которой эти величины сравниваются, проявление при использованных температурах следует какому-то одному

кинетическому закону. Поскольку в индукционном периоде и более поздних стадиях кинетический закон проявления, несомненно, различен (в одном случае скорость проявления с увеличением времени возрастает, в другом — падает), не удивительно, что в опытах Джемса [12] величины $\varepsilon_{1,t}$ и ε_{Δ} в ряде случаев не совпадали между собой.

В наших опытах сравнение величин $\varepsilon_{1,t}$ и ε_{Δ} всегда проводилось при одинаковых оптических плотностях, т. е. при одинаковой степени проявления, и, как уже было указано, в большинстве случаев наблюдалось удовлетворительное совпадение этих величин.

Следует отметить также, что, выражая скорости v величинами $1/t$, необходимо учитывать индукционные периоды t_0 . В противном случае совпадение величин α при разных способах выражения v не произойдет. Однако, если в проявителе нет противобулирующих или других веществ, сильно замедляющих проявление, величины t_0 настолько малы, что пренебрежение ими не приводит к ощутимым ошибкам.

Резюмируя содержание этого раздела, мы вправе сделать вывод, что определения энергии активации проявления (ε) при трех рассмотренных способах выражения скорости (v) дают в большинстве случаев удовлетворительно совпадающие результаты. С этой точки зрения, выбор способа выражения скорости в принципе, казалось бы, безразличен. Однако в практическом отношении проще и удобнее скорости v выражать через $1/t$, так как определение времени достижения заданной оптической плотности надежнее нахождения касательной в точке кривой $D-t$, соответствующей заданной оптической плотности. Поэтому ниже, в этой статье, во всех случаях, кроме специально оговоренных, величины ε вычислены исходя из $v = \frac{1}{t}$.

7. Диффузионные явления в фотографическом слое и энергия активации проявления

Хорошо известно, что скорость проявления в значительной степени зависит от диффузионных явлений в фотографическом слое — скорости поступления проявителя к месту реакции и скорости удаления продуктов реакции от места их образования. Работы ряда исследователей весьма убедительно показали зависимость скорости проявления от таких факторов, как степень перемешивания проявителя, его вязкость, степень разрушения пограничного слоя на поверхности проявляемой пленки и др. (см., например, [20]). Известно [21], что одним из весьма важных принципов быстрых и сверхбыстрых способов обработки фотографических материалов служат средства, ускоряющие диффузию обрабатывающих растворов в проявляемом слое. В связи с тем, что скорость проявления в значительной степени зависит от диффузии проявителя и продуктов его окисления, в методическом отношении весьма важно рассмотреть вопрос, в какой степени энергия активации проявления (ε) зависит от диффузионных явлений в фотографическом слое.

С целью исследования этого вопроса мы выполнили несколько серий опытов определения энергии активации ϵ , меняя скорость проявления путем изменения скорости диффузионных процессов. Достигалось это различными способами: 1) сильным задубливанием эмульсионного слоя (путем введения ацетата хрома в эмульсию), 2) изменением степени перемешивания проявляющего раствора в процессе проявления и 3) увеличением вязкости проявителя путем введения в него больших количеств сахара или глюкозы.

Задубливание эмульсионного слоя приводило в наших опытах к замедлению проявления более чем в полтора раза. Однако оно не сказывалось на величинах энергии активации проявления как вуали, так и изображения. Аналогичные результаты были получены при изменении степени перемешивания проявителя; при полном отсутствии перемешивания проявление заметно замедлялось, но величины энергии активации проявления оставались без изменения.

Наиболее значительное замедление проявления в наших опытах было достигнуто увеличением вязкости проявляющего раствора в результате введения в него сахара или глюкозы. В таблице 3 приведены результаты одного из опытов этой серии (в этой таблице помимо величин ϵ , указаны продолжительности t проявления до заданной оптической плотности при температурах 15 и 25 С).

Как видно из таблицы, введение 200 г сахара в 1 л проявителя привело к замедлению проявления примерно в 2 раза, а введение 500 г сахара понизило скорость проявления более чем в 6 раз, однако величины энергии активации проявления остались без изменения.

Аналогичные результаты были получены также при проявлении фотографических пластинок с эмульсией, изготовленной в лаборатории и подвергнутой различной степени второго созревания (см. таблицу 4, где через t_{II} обозначена продолжительность второго созревания фотографической эмульсии).

Введение сахара в проявитель в этом опыте привело к замедлению проявления от 4 до 7 раз (проявление малых оптических плотностей было замедлено в меньшей степени, чем проявление больших плотностей).

Помимо рассмотренных опытов (таблицы 3 и 4), был выполнен ряд других исследований на различных светочувствительных материалах (негативная киноплёнка АМ, позитивная киноплёнка МЗ, отечественные аэроплёнки различных сортов и др.). В большинстве случаев результат был один и тот же: уменьшение скорости проявления, обусловленное замедлением диффузионных процессов, практически не сказывалось на энергии активации проявления фотографических слоев. Следует отметить, однако, что в отдельных случаях наблюдалось увеличение энергии активации ϵ в результате введения сахара или глюкозы в проявитель. Это имело место в тех случаях, когда вязкость проявляющего раствора становилась особенно высокой (проявитель становился сиропообразным); скорость проявления в этих случаях уменьшалась в 12—15 раз для малых и в 7—8 раз для больших плотностей.

Т а б л и ц а 3

Влияние введения сахара в проявитель на энергию активации и скорость проявления

Светочувствительный материал — аэропенка тип 10; проявитель Чибисова; плотности D_i относятся к верхней части прямолинейного участка характеристической кривой

Добавка к проявителю	Проявление до оптической плотности	Проявление вуали				Проявление изображения			
		$D_f = 0,2$	$D_f = 0,3$	$D_f = 0,4$	$D_f = 0,5$	$D_i = 0,4$	$D_i = 0,5$	$D_i = 0,8$	$D_i = 1,0$
Без добавок	$t (15^\circ) \text{ мин}$	8,0	16,0	22,0	28,0	1,9	2,2	3,4	4,4
	$t (25^\circ) \text{ .}$	2,2	4,2	6,0	6,6	0,9	1,1	1,5	1,8
	$\varepsilon \text{ ккал/моль}$	22	23	22	24	13	12	14	15
200 г сахара на 1 л	$t (15^\circ) \text{ мин}$	14,8	29,8	37,2	45,9	3,4	4,0	6,4	8,5
	$t (25^\circ) \text{ .}$	4,2	8,4	11,0	13,5	1,5	1,8	2,7	3,5
	$\varepsilon \text{ ккал/моль}$	21	21	21	21	14	13	15	15
500 г сахара на 1 л	$t (15^\circ) \text{ мин}$	52,0	96,0	114,5	157,4	12,5	14,2	20,4	26,0
	$t (25^\circ) \text{ .}$	14,5	24,5	33,0	42,5	5,5	7,0	8,9	10,8
	$\varepsilon \text{ ккал/моль}$	22	23	21	22	14	12	14	15

Таблица 4

Влияние введения сахара в проявитель на энергию активации проявления

Светочувствительный материал — лабораторные фотопластинки с эмульсией, подвергнутой различной степени второго созревания; проявитель Чибисова; плотности D_i соответствуют верхней части прямолинейного участка характеристической кривой

А. Проявление оптических плотностей вуали (D_f)

t_{II}	Добавка к проявителю (на 1 л)	$D_f = 0,1$	$D_f = 0,2$	$D_f = 0,3$	$D_f = 0,4$	$D_f = 0,5$	$D_f = 0,6$	$D_f = 0,7$	Среднее
2,5 часа	—	24	24	24	—	—	—	—	24
	500 г сахара	25	23	23	—	—	—	—	24
5 часов	—	15	19	19	—	—	—	—	18
	500 г сахара	14	20	19	—	—	—	—	18
10 часов	—	18	17	17	16	16	16	—	17
	500 г сахара	17	18	17	17	17	18	18	17

Б. Проявление оптических плотностей изображения (D_i)

t_{II}	Добавка к проявителю (на 1 л)	$D_i = 0,3$	$D_i = 1,0$	$D_i = 1,2$	$D_i = 1,4$	$D_i = 1,6$	$D_i = 1,8$	$D_i = 2,0$	Среднее
2,5 часа	—	—	13	13	14	14	13	13	13
	500 г сахара	13	13	13	13	13	13	13	13
5 часов	—	9	9	10	9	10	9	9	9
	500 г сахара	—	10	10	10	10	10	—	10
10 часов	—	12	12	12	12	12	12	12	12
	500 г сахара	13	13	13	14	14	—	—	13

То обстоятельство, что замедление проявления, даже весьма значительное, обусловленное замедлением диффузионных процессов, в большинстве случаев не сказывается на величинах ϵ , кажется с первого взгляда парадоксальным, но легко может быть объяснено теоретически.

Как мы уже указывали [18], скорость проявления фотографического слоя можно выразить в общем виде следующим уравнением (ср. с формулами 9 и 10):

$$v = K \cdot C_{\text{AgBr}} \cdot C_{\text{Red}} \cdot e^{-\epsilon/RT} \quad (30)$$

где смысл обозначений v , R , T , ϵ , e был разъяснен выше, C_{AgBr} и C_{Red} — концентрации галогенида серебра и восстановителя (проявителя), а K — множитель, включающий факторы, определяющие скорость проявления помимо концентраций реагирующих веществ и энергии активации проявления. Под концентрацией C_{Red} подразумевается концентрация проявителя в слое вблизи эмульсионных зерен, а не в растворе над слоем.

Понятно, что указанная концентрация C_{Red} в эмульсионном слое в процессе проявления в значительной степени зависит от скорости расходования проявителя и поступления свежих порций из раствора в слой, т. е. от скорости диффузии проявителя. Уменьшая тем или иным способом скорость диффузии, мы тем самым уменьшаем концентрацию C_{Red} и, в соответствующее число раз, скорость проявления v . Энергия активации реакции (ϵ) остается при этом без изменения. Величина $e^{-\epsilon/RT}$ (фактор Больцмана) определяет долю активных молекул проявляющего вещества, способных преодолеть энергетический барьер реакции. Совершенно очевидно, что эта величина (доля активных молекул) может меняться с изменением температуры, изменением состояния поверхности и состава эмульсионных зерен, изменением энергетического состояния молекул проявляющего вещества (например в результате ионизации) и т. п. Однако эта величина не зависит от концентрации проявителя (если только с изменением концентрации не меняется энергетическое состояние молекул или ионов проявляющего вещества). Поэтому изменение скорости диффузионных процессов (помимо влияния температуры) не приводит к изменению энергии активации проявления фотографических слоев, что и было нами выяснено экспериментальным путем.

Следует отметить, впрочем, что возможны такие условия, при которых замедление диффузионных процессов может вызвать замедление проявления в результате не только уменьшения концентрации C_{Red} , но и увеличения энергии активации ϵ . При особенно сильном замедлении диффузии, т. е. при недостаточно быстром удалении продуктов реакции из слоя, около проявляемых эмульсионных зерен могут накапливаться ионы брома, наличие которых, как известно [17], приводит к увеличению энергии активации проявления. Помимо этого, в условиях недостаточного обмена проявителя между слоем и раствором (при недостаточно быстром поступлении свежих порций проявляющего вещества к месту реакции) проявление могут осуществлять молекулы (или ионы) не только исходного проявляющего вещества, но и его сульфопроизводных. Понятно, что в этом случае

энергия активации ϵ должна возрастать. Указанное явление было отмечено нами выше.

Однако и в этом случае диффузионные процессы являются лишь косвенной причиной изменения ϵ . В действительности изменение ϵ служит критерием того, что протекающая при указанных условиях химическая реакция, характеризуется иным энергетическим барьером, чем та реакция, которая протекала бы в условиях хорошего обмена проявителя между слоем и раствором.

Необходимо, далее, указать, что температурные коэффициенты (и, следовательно, энергии активации) диффузионных процессов и химических реакций по величинам существенно различаются. Еще в 1907 году Шенпард и Миз в своем классическом исследовании [22], ссылаясь на работы Вант-Гоффа, Боденштейна и других авторов, отметили, что температурный коэффициент диффузии равен приблизительно 1,5, а в случае химических реакций имеет величину около 2—3. В пересчете на величины энергии активации это означает, что для диффузионных процессов характерна величина ϵ порядка 6—8 ккал/моль, а для химических реакций — порядка 12—20 ккал/моль и выше. В соответствии с этим находятся указания [12, 23] на то, что энергия активации проявления, скорость которого регулируется только диффузионными процессами, равна примерно 5—8 ккал/моль. Следовательно, во всех случаях, когда экспериментально находимая величина энергии активации равна или больше 8—10 ккал/моль, мы имеем дело с энергией активации реакции проявления, а не диффузионных процессов. В тех же случаях, когда $\epsilon \leq 8$ —10 ккал/моль, мы вправе думать, что эта величина связана скорее с диффузионными процессами, чем с реакцией проявления.

8. Зависимость энергии активации проявления от экспозиции и продолжительности проявления

В методическом отношении важно рассмотреть также вопрос о зависимости энергии активации проявления от экспозиции и продолжительности проявления фотографических слоев.

В литературе уже неоднократно указывалось [6, 7, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 24, 25, 26], что энергия активации проявления вуали (ϵ_v) заметно больше (примерно на 10 ккал/моль) энергии активации проявления изображения (ϵ_i). Вместе с тем, были отмечены случаи, когда величины ϵ_v и ϵ_i были равны или даже энергия активации проявления изображения несколько превышала энергию активации проявления вуали [15, 16, 17, 27]. При этом осталось неуточненным, как изменяется энергия ϵ_i с изменением экспозиции, и, в связи с этим, остался открытым вопрос, при какой точке характеристической кривой надо определять температурные коэффициенты проявления, когда мы хотим вычислить энергию активации проявления изображения (ϵ_i). Следовательно, важно экспериментально проследить, как изменяются величины ϵ с изменением экспозиции.

В методическом отношении весьма важным является также вопрос о том, при каких продолжительностях проявления (t), или, другими словами, при каких оптических плотностях (D),

растущих в процессе проявления, следует определять величины ϵ . Этот вопрос, очевидно, относится в равной степени к определениям ϵ_p , так и ϵ_r . Поскольку оптическая плотность в первом приближении пропорциональна количеству проявленного серебра, смысл поставленного вопроса сводится к тому, при каких концентрациях образующегося продукта следует определять энергию ϵ .

В литературе вопрос о зависимости энергии активации ϵ от продолжительности проявления почти не освещен. В диссертации Арнольд [5], правда, указано, что величины ϵ практически не зависят от продолжительности проявления, но, как мы ниже покажем, это относится не ко всем случаям проявления.

Нами накоплен обширный экспериментальный материал, позволяющий проследить зависимости величин ϵ от экспозиции и продолжительности проявления. Наиболее типичные случаи и выводы из них рассмотрены ниже.

Уже в первой нашей работе, посвященной исследованию температурных зависимостей проявления, была приведена [14] таблица, позволяющая сделать некоторые выводы по рассматриваемым здесь вопросам. Содержание этой таблицы, после пересчета величин температурных коэффициентов (α) на величины энергии активации (ϵ), дано в настоящей статье в таблице 5. В качестве светочувствительных материалов в этих опытах применялись отечественные пленки (аэропленка тип, 10 и позитивная кинопленка). Проявление проводилось в щелочном растворе хлористого олова (т. е. в растворе станнита натрия) и в стандартном парааминофеноловом проявителе.

Из таблицы 5 отчетливо видно, что энергия активации проявления (ϵ) уменьшается с увеличением экспозиции (H) и возрастает с увеличением продолжительности проявления (с увеличением оптической плотности D). Из этой таблицы видно, вместе с тем, что скорость проявления станнитом натрия регулируется диффузионными процессами ($\epsilon \leq 10$), а при проявлении п-аминофенолом энергия активации была снижена до диффузионных значений ($\epsilon = 9$) лишь при больших экспозициях в случае позитивной кинопленки.

Более полные данные по рассматриваемому вопросу представлены в таблице 6. Эти данные относятся к проявлению в проявителе Чибисова фотографической эмульсии, подвергнутой различной продолжительности второго созревания. В таблице 6 через τ обозначено относительное время созревания с учетом того, что $\tau = 1$ соответствует времени созревания, при котором достигается максимум светочувствительности.

Таблицы 5 и 6 говорят о том, что энергия активации проявления изменяется с изменением как экспозиции, так и продолжительности проявления. Проследим вначале изменения энергии активации проявления вуали (ϵ_p) с изменением продолжительности проявления. Как видно из таблицы 6, в случае мало созревшей ($\tau = 0,4$) и нормально созревшей ($\tau = 1,0$) эмульсий, энергия ϵ_p быстро возрастает с возрастанием оптической плотности, т. е. с увеличением продолжительности проявления. Этот факт физически легко понятен. Неэкспонированные эмульсионные зерна (зерна вуали) в пределах данной эмульсии обладают различной лабильностью. Другими словами для проявления раз-

Таблица 5

Зависимость энергии активации проявления (ϵ ккал/моль) от экспозиции и продолжительности проявления

Аэропленка тип 10						Позитивная кинопленка				
	Станит натрия	П-аминофинол					Станит натрия	П-аминофинол		
	$H_f = 0$	$H_f = 0$	$\lg H_1 = -2,3$	$\lg H_2 = -1,7$	$\lg H_3 = -1,4$		$H_f = 0$	$H_f = 1$	$\lg H_1 = 0,8$	$\lg H_2 = 0,1$
$D = 0,3$	5	23	—	—	—	$D = 0,3$	9	25	—	—
0,5	6	27	22	16	—	0,5	10	25	—	—
0,8	7	31	28	20	16	0,8	9	25	18	—
1,0	8	34	33	22	20	1,0	10	25	22	—
1,2	9	35	35	24	22	1,2	11	26	24	9
1,5	10	—	—	31	25	1,5	12	27	26	13
2,0	—	—	—	—	34	2,0	13	—	—	19
—	—	—	—	—	—	2,5	13	—	—	26

Примечание. В таблице 5 величины ϵ под рубрикой $H_f = 0$ представляют собой величины ϵ_f , а под рубриками $\lg H_1$, $\lg H_2$ и $\lg H_3$ — величины ϵ_i при различных экспозициях. В случае аэропленки $\lg H_1$ относится к верхней части области недодержек, а $\lg H_2$ и $\lg H_3$ — к средней части характеристической кривой; в случае позитивной кинопленки $\lg H_1$ относится к верхней части области недодержек, а $\lg H_2$ — к средней или верхней части прямолинейного участка характеристической кривой.

Таблица 6

Величины энергии активации проявления вуали (ε_f ккал/моль) и изображения (ε_i ккал/моль) фотографической эмульсии, подвергнутой второму созреванию различной продолжительности

	Оптические плотности D , при которых определены величины ε													Средняя или наименьшая величина ε
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	

I. Продолжительность второго созревания 1 час ($\tau = 0,4$)

$H_f = 0$	28	32	33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28
$H_4 = 0,16$ лк. сек	23	30	33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23
$H_6 = 0,625$. .	16	17	19	22	24	26	27	30	-	-	-	-	-	16
$H_7 = 1,25$. .	13	14	14	14	16	18	21	24	27	28	-	-	-	14
$H_8 = 2,5$. .	12	12	12	13	13	13	16	18	22	24	26	28	30	12
$H_9 = 5,0$. .	12	12	12	12	12	12	13	16	20	24	26	28	30	12

II. Продолжительность второго созревания 2,5 часа ($\tau = 1$)

$H_f = 0$	24	25	27	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23
$H_4 = 0,16$ лк. сек	-	16	16	16	16	16	16	18	19	21	24	26	-	17
$H_6 = 0,625$. .	-	14	15	15	15	15	15	14	13	14	13	13	-	14
$H_7 = 1,25$. .	-	-	-	-	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
$H_8 = 2,5$. .	-	-	13	13	12	12	12	12	12	13	-	-	-	12
$H_9 = 5,0$. .	12	10	10	10	10	10	10	10	10	-	-	-	-	10

III. Продолжительность второго созревания 6 часов ($\tau = 2,4$)

$H_f = 0$	19	19	19	19	19	20	22	-	-	-	-	-	-	19
$H_4 = 0,16$ лк. сек	13	13	14	15	16	16	16	16	18	-	-	-	-	13
$H_6 = 0,625$. .	9	12	12	12	11	13	13	13	14	13	13	13	13	12
$H_7 = 1,25$. .	-	12	9	9	9	10	10	11	11	12	12	12	13	11
$H_8 = 2,5$. .	-	-	-	10	9	10	10	10	10	11	11	11	10	10
$H_9 = 5,0$. .	-	-	-	8	9	9	9	9	10	10	10	10	11	8

IV. Продолжительность второго созревания 10 часов ($\tau = 4,0$)

$H_f = 0$	18	17	15	15	15	15	16	16	17	-	-	-	-	15
$H_4 = 0,16$ лк. сек	15	16	15	14	14	14	14	15	16	-	-	-	-	15
$H_6 = 0,625$. .	-	-	13	13	13	13	13	13	13	13	14	14	-	13
$H_7 = 1,25$. .	-	-	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	14	13
$H_8 = 2,5$. .	-	-	13	13	13	12	12	13	13	13	13	13	13	13
$H_9 = 5,0$. .	-	-	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12

личных зерен требуется различная энергия активации (распределение числа зерен N по величинам ϵ , очевидно, следует некоторой вероятностной кривой). В первую очередь, конечно, проявляются те зерна вуали, для начала проявления которых требуется наименьшая энергия ϵ . Индукционный период проявления этих зерен очень мал. Но в мало и в нормально созревших эмульсиях количество таких зерен весьма незначительно и в результате проявления они могут создать только малую оптическую плотность (например $D=0,2$). Вслед за этим проявляются зерна, требующие несколько большей энергии активации проявления и обладающие, вследствие этого, более длительным индукционным периодом.

В результате проявления зерен первых двух групп создается несколько большая оптическая плотность, например $D=0,4$. Позднее проявляются зерна, требующие еще большей энергии активации и т. д. Как видно из таблицы 6, с увеличением продолжительности созревания наименьшая энергия ϵ , (при $D = \text{const}$, например при $D=0,2$) не только уменьшается, но и относится ко все большему количеству эмульсионных зерен, в результате чего энергия ϵ остается постоянной во все более широком интервале оптических плотностей D . В результате длительного созревания (например при $\tau=2,4$) подавляющее большинство неэкспонированных зерен в эмульсии требует одинаковой, относительно малой энергии активации проявления. При очень длительном созревании ($\tau=4,0$) наблюдается обратный ход ϵ : с увеличением D уменьшается ϵ , (об этом подробнее см. ниже).

Аналогичные отношения мы наблюдаем при проявлении оптических плотностей изображения (см. таблицу 6). Экспонирование, т. е. создание зародышей скрытого изображения на зернах, приводит к снижению энергии активации проявления. Понятно, что, чем больше экспозиция (H), тем меньше энергия активации проявления при данной оптической плотности D . Поскольку, в случае мало созревшей эмульсии большинство зерен обладает относительно малой светочувствительностью, то даже при большой экспозиции величины ϵ , начиная с некоторой плотности D , возрастают с увеличением продолжительности проявления. В случаях же хорошо созревших эмульсий ($\tau=1,0; 2,4; 4,0$; см. таблицу 6) при некоторой экспозиции практически все зерна требуют одной и той же небольшой энергии активации проявления. В этом случае становится справедливым вышеупомянутое утверждение Арнольд [5], что величины ϵ не зависят от продолжительности проявления.

Увеличение энергии активации проявления с увеличением продолжительности проявления можно было бы объяснить также накоплением бромида, образующегося в процессе проявления, около проявляемых эмульсионных зерен, так как известно [17], что бромид в эмульсии увеличивает энергию активации проявления. Но едва ли это объяснение состоятельно, так как бромид должен накапливаться главным образом при быстром проявлении, т. е. в большей степени при проявлении оптических плотностей изображения, чем вуали. Но, как показывает экспериментальный материал (см. таблицы 5 и 6), увеличение ϵ с увеличением t происходит в большей степени при проявлении вуали, чем изображения. Более того, при быстром проявлении сильно созрев-

ших эмульсий, когда можно ожидать особенно большого накопления брома в слое, величины ϵ с увеличением продолжительности проявления в ряде случаев не возрастают, а уменьшаются.

Изменения энергии активации проявления изображения (ϵ_f) с экспозицией удобно проследить также по материалам, приведенным в таблице 7. Эти материалы относятся к фотографической эмульсии (иной, чем в таблице 6), подвергнутой различной продолжительности второго созревания. Приведенные в таблице 7 величины ϵ представляют собой средние или наименьшие величины из полученных при различных продолжительностях проявления.

С целью сопоставления величин энергии активации с фотографическими показателями, на рис. 3а и 3б приведены характеристические кривые соответствующих эмульсий. Следует заметить, что подобное сопоставление может быть только приближительным, так как форма и положение характеристической кривой зависят от температуры и времени проявления. Величины же ϵ не относятся к какой-либо одной температуре и одному времени проявления, а являются производными изменений оптической плотности со временем проявления и температурой. На

Зависимость энергии активации проявления

Продолжительность второго созревания эмульсии	ϵ_f	Величины		
		$\lg H_1 = -1,7$	$\lg H_2 = -1,4$	$\lg H_3 = -1,1$
15 мин ($\tau = 0,1$)	36	36	36	36
2,5 часа ($\tau = 1,0$)	26	25	22	16
4 часа ($\tau = 1,6$)	18	17	16	15

рис. 3а даны характеристические кривые, полученные в процессе проявления при 15° до постоянной плотности вуали ($D_f = 0,15$), а на рис. 3б—при проявлении (15°) до постоянного коэффициента контрастности ($\gamma = 2,3$).

Из материалов таблицы 6 и 7 видно, что энергия активации проявления уменьшается с увеличением экспозиции, снижаясь до некоторого наименьшего значения, величина которого зависит от степени созревания эмульсии. Снижение энергии активации начинается с той экспозиции, которая соответствует приблизительно порогу светочувствительности эмульсии. Следовательно, более быстрое проявление экспонированных участков слоя по сравнению с неэкспонированными происходит тогда, когда энергия активации проявления несколько снижена по сравнению с энергией активации проявления вуали. Однако точка, при которой снижение энергии активации прекращается, не соответствует строго какой-либо определенной точке характеристической кривой, а лишь приблизительно соответствует началу области передержек.

Из таблиц 6 и 7 видно, что при проявлении сильно созревших эмульсий ($\tau = 2,4$ см. таблицу 6 и $\tau = 1,6$ см. таблицу 7)

энергия активации проявления изображения, начиная с некоторой экспозиции, относящейся к верхней части характеристической кривой, снижается до величины $\epsilon_i = 8-10$ ккал/моль. В этих случаях, очевидно, температурная зависимость кинетики проявления связана скорее с диффузионными процессами, чем с реакцией проявления.

Несомненно, что на сильно экспонированных участках слоя, даже в тех случаях, когда экспериментально определяемая величина ϵ_i не снижается до диффузионных значений (например эмульсия при $\tau=1$ в таблице 6), имеются эмульсионные зерна, энергия активации проявления которых снижена практически до нуля и температурная зависимость проявления определяется температурным коэффициентом диффузии. Однако каждая из величин ϵ_i , определяемых нами, является некоторой статистической (средневзвешенной) величиной, относящейся не к отдельному эмульсионному зерну, а к большой группе зерен, среди которых остается еще относительно большое число зерен, требующих для проявления энергию активации больше нуля. Поэтому в большинстве случаев даже наименьшие величины ϵ_i , наблюдаемые нами, больше энергии $\epsilon = 6-10$ ккал/моль, относящейся к диффузионным процессам.

Таблица 7

(ε ккал/моль) от экспозиции

ϵ_i при					
$\lg H_4 = -0,8$	$\lg H_5 = -0,5$	$\lg H_6 = -0,2$	$\lg H_7 = +0,1$	$\lg H_8 = 0,4$	$\lg H_9 = 0,7$
33	31	28	21	18	17
14	12	12	12	12	12
13	11	10	9	9	9

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что при проявлении эмульсии, подвергнутой очень длительному созреванию ($\tau=4$, таблица 6), наименьшие величины ϵ_i остаются больше величин ϵ диффузионных процессов. Это обстоятельство обусловлено десенсибилизацией эмульсионных зерен при длительном созревании эмульсии *).

Необходимо подчеркнуть, что описанные выше зависимости энергии активации ϵ от экспозиции и продолжительности проявления не исчерпывают фактически наблюдаемых отношений. В нашей работе встречались случаи, когда энергия активации проявления с экспозицией не менялась или, наоборот, с увеличением экспозиции несколько увеличивалась. Наблюдались также случаи, когда энергия активации с увеличением продолжительности проявления не возрастала и не оставалась постоянной, а в некотором интервале времени проявления уменьшалась (см. например, изменение ϵ_i эмульсии, подвергнутой второму созреванию в течение 10 часов, таблица 6).

*) Анализ причин этого явления дается в разделе 10.

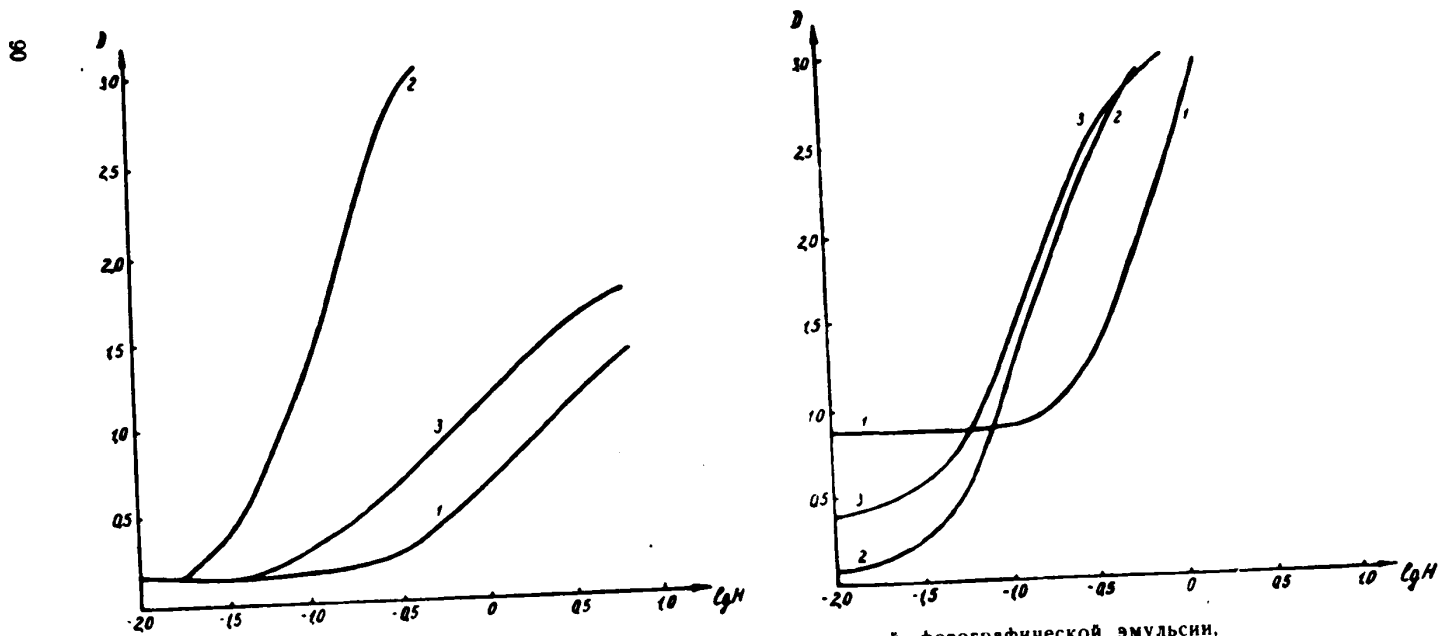


Рис. 3. Характеристические кривые лабораторной фотографической эмульсии, подвергнутой второму созреванию различной продолжительности.

а. Проявление до постоянной плотности вуали ($D_f = 0.15$).

Обозначение кривых:

1. Второе созревание 15 мин.; проявление 32 мин. при 15°C . 2. Второе созревание 2.5 часа; проявление 16 мин. при 15°C . 3. Второе созревание 4 часа; проявление 2 мин. при 15°C .

б. Проявление до постоянного коэффициента контрастности ($\gamma = 2.3$).

Обозначение кривых:

1. Второе созревание 15 мин.; проявление 256 мин. при 15°C . 2. Второе созревание 2.5 часа; проявление 8 мин. при 15°C . 3. Второе созревание 4 часа; проявление 8 мин. при 15°C .

Вопрос, каким образом осуществляется избирательный характер проявления в тех случаях, когда энергия активации проявления вуали равна или даже меньше энергии активации проявления изображения ($\varepsilon_f \leq \varepsilon_i$), будет подробно рассмотрен ниже (см. раздел 14). Здесь же мы обсудим вопрос, почему и при каких обстоятельствах энергия активации с увеличением проявления не возрастает, а уменьшается. Из материалов, полученных нами, следует, что указанные аномальные отношения (уменьшение ε с увеличением t) наблюдаются при проявлении или сильно созревших эмульсий или долго лежавших фотопленок, склонных к сильному вуалированию и проявляемых очень быстро.

Для объяснения этих отношений надо обратиться к кинетике проявления отдельного эмульсионного зерна. Очевидно, если бы мы имели возможность проследить изменение во времени энергии активации проявления отдельного зерна, мы наблюдали бы уменьшение ε с увеличением продолжительности проявления, так как количество катализатора (серебра) на зерне в процессе проявления возрастает. Следовательно, можно ожидать уменьшения ε с увеличением продолжительности проявления в тех случаях, когда продолжительность проявления слоя и отдельного зерна приблизительно одинаковы. Это, очевидно, должно наблюдаться в тех случаях, когда эмульсионные зерна в пределах данной эмульсии мало различаются между собой по энергетическому состоянию, т. е. требуют примерно одинаковой начальной энергии активации проявления. Такое положение, понятно, может иметь место в случае сильно созревших эмульсий или длительно хранившихся слоев. Уменьшение энергии активации проявления вуали (ε_f) с увеличением продолжительности проявления можно объяснить также тем, что в случае сильно созревших эмульсий проявитель оказывает на эмульсионные зерна действие, аналогичное действию света, т. е. создает зародыши серебра (центры проявления) на тех зернах, где их не было, в результате чего энергия активации проявления таких зерен уменьшается.

9. Физическое содержание экспериментально определяемых величин энергии активации проявления

Как было показано выше (раздел 5), температурные зависимости кинетики проявления фотографических слоев хорошо следуют уравнению Аррениуса, что дает возможность экспериментально определять энергию активации проявления. Было показано также (раздел 6), что при различных способах выражения скорости проявления (v) в большинстве случаев получаются одинаковые или близкие значения энергии активации (ε). Изменение скорости диффузионных процессов в проявляемом слое не меняет величин энергии активации проявления, т. е. диффузионные процессы не препятствуют определению энергии активации проявления (раздел 7). Из вышеизложенных материалов следует, что при определении энергии активации принятым нами методом мы определяем действительно энергию активации проявления, а не диффузионных или каких-либо других процессов. При этом, однако, надо иметь в виду следующие обстоятельства.

Прежде всего необходимо отметить, что в тех случаях, когда экспериментально находимая величина энергии меньше $8-10 \text{ ккал/моль}$, мы не можем различить, относится найденная величина к реакции проявления или к диффузионным процессам.

Следует иметь в виду, далее, обстоятельство, на которое уже указывал Джемс [12]: мы определяем не истинные, а кажущиеся энергии активации реакции проявления, поскольку из экспериментально получаемых величин энергии не элиминирована энергия ионизации проявляющих веществ и энергия их адсорбции на галогидном или свободном серебре (если адсорбция имеет место). К сожалению, энергия ионизации проявляющих веществ и зависимость их от температуры изучены очень мало; в случае гидрохинона, например, энергии первой и второй ступеней ионизации соответственно равны $5,3 \pm 0,8$ и $5,9 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ [28]. Соответствующие результаты для других проявляющих веществ нам неизвестны. Что касается энергии адсорбции проявляющих веществ, то экспериментальные данные по этому вопросу также отсутствуют.

Очевидно, определяя указанным выше способом величины ϵ , мы определяем энергию активации, относящуюся ко всей сложной совокупности процесса проявления, а не только к первичной реакции взаимодействия молекул (или ионов) проявляющего вещества с галогенидом серебра эмульсионных зерен. Тем не менее, рассмотрение зависимости этих величин от тех или иных факторов (например от степени созревания и состава фотографической эмульсии) позволяет проследить влияние их на истинную энергию активации реакции проявления в той степени, в какой исследуемые факторы не влияют на энергию ионизации или энергию адсорбции проявляющих веществ.

Необходимо иметь в виду далее [15], что экспериментально определяемые энергии активации ϵ представляют собой некоторые статистически усредненные величины, относящиеся к проявлению совокупности различающихся по свойствам эмульсионных зерен, а не к отдельному эмульсионному зерну, подобно тому, как определяя светочувствительность фотографического слоя, мы определяем не светочувствительность отдельных зерен, а некоторую среднюю величину, создаваемую зернами различной светочувствительности. Однако, поскольку образование фотографического изображения определяется проявлением не одного эмульсионного зерна, а их совокупностью, определение усредненных величин представляет интерес не меньший, чем определение энергии активации восстановления отдельных зерен или отдельных граней зерна.

В методическом отношении необходимо уточнить еще один вопрос. Как было показано выше (раздел 8), энергия активации проявления с увеличением экспозиции, как правило, уменьшается. Кроме того, в большинстве случаев она изменяется с увеличением продолжительности проявления. Поэтому необходимо уточнить, при каких экспозициях и при каких продолжительностях проявления следует определять величины ϵ . Поскольку с увеличением экспозиции величина ϵ снижается до некоторого предела, удобно принимать во внимание именно это наименьшее значение ϵ . Так как наименьшее значение ϵ чаще всего лежит в начале области передержек, ϵ целесообразно определять при

экспозиции, соответствующей верхней части прямолинейного участка характеристической кривой. Что касается продолжительности проявления, то в тех случаях, когда энергия активации остается постоянной в некотором интервале оптических плотностей, удобно именно эту величину ϵ принимать во внимание. В других случаях необходимо оговаривать, к какой оптической плотности относится величина ϵ .

10. Зависимость энергии активации проявления от степени созревания и состава фотографической эмульсии

После того, как мы рассмотрели методические вопросы определения энергии активации проявления фотографических слоев, необходимо проследить зависимость энергии активации от различных факторов, относящихся как к проявляемому фотографическому слою, так и к проявителю. Обратимся прежде всего к зависимости энергии активации проявления от степени химического созревания фотографической эмульсии [15, 16]. Основные результаты исследования этой зависимости воспроизведены в таблице 8.

Таблица 8

Зависимость энергии активации проявления (ϵ ккал/моль)
от степени созревания фотографической эмульсии

Продолжительность второго созревания, t_{II}	Э му л с и я											
	№ 6			№ 7			№ 8			№ 71		
	ϵ_f	ϵ_l	$\Delta\epsilon$	ϵ_f	ϵ_l	$\Delta\epsilon$	ϵ_f	ϵ_l	$\Delta\epsilon$	ϵ_f	ϵ_l	$\Delta\epsilon$
15 минут	36	30	6	39	30	9	36	28	8	—	—	—
1 час	35	20	15	38	20	18	32	14	18	37	31	6
2,5 часа	32	10	22	35	14	21	28	15	13	26	15	11
4 часа	19	12	7	23	14	9	20	14	4	20	17	3
6 часов	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18	16	2
8 часов	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16	12	4
10 часов	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	14	—4

Материалы, относящиеся к рассматриваемому вопросу, имеются также в таблицах 6 и 7. В таблицах 9 и 10 приведены дополнительные материалы, относящиеся к зависимости энергии активации проявления от степени созревания эмульсии. Анализ всех приведенных материалов (таблицы 6, 7, 8, 9, 10) позволяет прийти к следующим выводам.

В процессе второго созревания фотографической эмульсии изменяются величины энергии активации проявления как изображения, так и вуали.

Энергия активации проявления вуали (ϵ_v) с увеличением продолжительности созревания уменьшается. Вначале (при малых продолжительностях созревания) это уменьшение происходит лишь в малой степени (так, например, как видно из таблицы 9,

Таблица 9

Зависимость энергии активации проявления (ϵ ккал/моль), отнесенной к различным оптическим плотностям, от степени созревания фотографической эмульсии (эмульсия № 60)

	t_{II}	Оптические плотности, при которых определены величины ϵ												
		0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6
ϵ_y	15 мин.	34	35	36	36	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1 час	32	35	36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2,5 часа	26	27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4 часа	17	18	18	18	18	—	—	—	—	—	—	—	—
ϵ_l (lg $H_0 = -0,5$)	15 мин.	27	30	31	31	31	31	31	—	—	—	—	—	—
	1 час	—	12	16	17	20	23	26	27	—	—	—	—	—
	2,5 часа	—	12	12	12	12	13	13	13	13	14	14	15	15
	4 часа	12	12	12	12	11	12	12	12	12	12	13	13	13
ϵ_l (lg $H_0 = 0,7$)	15 мин.	—	14	16	16	17	16	18	29	21	22	23	24	24
	1 час	—	—	—	—	—	—	—	—	12	14	16	18	21
	2,5 часа	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4 часа	—	—	9	10	10	9	9	10	9	9	8	8	8

Зависимость энергии активации проявления (ϵ ккал/моль), отнесенной к различным оптическим плотностям, от степени созревания фотографической эмульсии (эмульсия № 82)

	t_{11} (час)	Оптические плотности, при которых определены величины ϵ												
		0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6
ϵ_f	1	31	34	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2,5	24	27	30	31	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	22	23	24	25	26	—	—	—	—	—	—	—	—
	6	16	17	18	19	19	—	—	—	—	—	—	—	—
	8	—	19	17	16	16	—	—	—	—	—	—	—	—
	10	—	19	17	16	15	15	14	—	—	—	—	—	—
ϵ_i (lg $H_0 = -0,5$)	1	19	19	19	21	26	29	30	32	—	—	—	—	—
	2,5	—	16	16	16	16	16	16	15	15	16	16	18	20
	4	—	16	15	14	15	15	16	16	16	16	18	19	20
	6	13	14	14	15	15	16	16	16	17	—	—	—	—
	8	—	18	18	17	16	16	16	—	—	—	—	—	—
	10	19	18	17	16	15	15	15	14	—	—	—	—	—
ϵ_i (lg $H_0 = 0,7$)	1	—	12	12	12	13	14	16	19	21	24	26	29	—
	2,5	—	12	12	13	13	13	13	—	—	—	—	—	—
	4	8	8	8	8	8	8	8	8	9	9	10	10	10
	6	—	14	13	12	12	11	10	10	10	10	11	11	12
	8	—	—	14	13	12	12	12	11	11	10	10	11	11
	10	—	18	15	13	13	12	11	11	10	10	10	9	10

при 15 минутах и 1 часе созревания величины ϵ , почти не различаются). После достижения максимума светочувствительности (в наших опытах он был достигнут при 2,5—3-х часах созревания) скорость уменьшения величин ϵ , с увеличением продолжительности созревания увеличивается. При этом, однако (что очень существенно), ни в одном из многочисленных опытов не наблюдалось снижения энергии ϵ , до величин порядка 6—8 ккал/моль. Другими словами, ни в одном случае скорость проявления вуали не была лимитирована только диффузионными процессами; во всех случаях при проявлении вуали реакция должна была преодолевать энергетический барьер. Только при этих условиях, как следует из нашей концепции, возможно избирательное проявление фотографического слоя.

Энергия активации проявления изображения (ϵ_i) также уменьшается с увеличением продолжительности созревания. При этом величины ϵ_i , относящиеся к верхней части характеристической кривой, при некоторой продолжительности созревания, несколько превышающей τ (в наших опытах при 4-х часах созревания), снижаются до величин, которые должны быть отнесены к температурным зависимостям диффузионных процессов. Другими словами, участки фотографического слоя (изготовленного из хорошо созревшей эмульсии), получившие большую экспозицию, в некоторых случаях проявляются при нулевой энергии активации реакции восстановления серебра.

Обращает внимание на себя то обстоятельство, что энергия активации ϵ_i , начиная с некоторой продолжительности созревания, отчетливо возрастает (в наших опытах после 4-х часов созревания; факт прохождения кривой ϵ_i — t_{11} через минимум был отмечен ранее в работе [6]). Указанное увеличение ϵ_i является признаком того, что эмульсионные зерна при длительном времени созревания подвергаются десенсибилизации. Эта десенсибилизация является одной из причин падения светочувствительности при длительном созревании. Правда, основной фактор снижения светочувствительности при длительном созревании—рост вуали (величина светочувствительности при любом разумном способе выражения связана с разностью оптических плотностей изображения и вуали). Однако можно доказать, что рост вуали—не единственный фактор, приводящий к снижению светочувствительности при длительном созревании эмульсии.

Оптические плотности сенситограмм эмульсии, подвергнутой различной Чибисова; оптические плотности даны

t_{11}	Вуаль	$\lg H_1 = -1,7$	$\lg H_2 = -1,4$	$\lg H_3 = -1,1$	$\lg H_4 = -0,8$
1 час	0	0	0	0,02	0,06
2,5 часа	0	0,02	0,09	0,26	0,58
4 часа	0,02	0,03	0,09	0,28	0,48
6 часов	0,16	0,16	0,18	0,33	0,48
8 часов	0,23	0,23	0,24	0,30	0,36
10 часов	0,32	0,32	0,32	0,32	0,40

Если бы падение светочувствительности при длительном созревании было обусловлено только ростом вуали, оптические плотности изображения, относящиеся к верхней части характеристических кривых, либо возрастали (все более медленно с увеличением продолжительности созревания), либо оставались без изменения. В действительности, однако, они проходят через максимум (см. таблицу 11 и рис. 4). В таблице 11 представлены оптические плотности при одном и том же времени проявления сенситограмм эмульсии, подвергнутой различной степени второго созревания.

Данные этой таблицы говорят о том, что с увеличением продолжительности созревания оптические плотности вуали не-

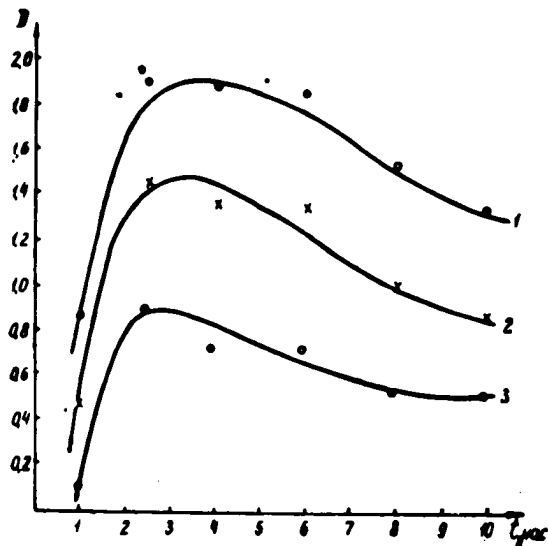


Рис. 4. Зависимость оптических плотностей (D) при различных количествах освещения (H) от продолжительности второго созревания (t_{II}) при постоянной продолжительности проявления (2 мин., 15°C).

Обозначения кривых:
1. $\lg H = 0.7$; 2. $\lg H = 0.1$; 3. $\lg H = -0.5$

Таблица 11
степени созревания (проявление 2 минуты при 15°C в проявителе за вычетом плотности подложки)

$\lg H_0 = -0.5$	$\lg H_0 = 0.2$	$\lg H_0 = +0.1$	$\lg H_0 = +0.4$	$\lg H_0 = +0.7$
0.11	0.22	0.46	0.68	0.86
0.90	1.18	1.45	1.66	1.90
0.73	1.02	1.36	1.64	1.88
0.73	1.02	1.36	1.64	1.86
0.54	0.78	1.00	1.30	1.54
0.53	0.67	0.87	1.09	1.34

прерывно растут, а оптические плотности D_i полей, свободных от вуали, вначале возрастают, а затем падают. Эти отношения представлены также на рис. 4. Следует заметить также, что при большей продолжительности и большей температуре проявления возрастание оптических плотностей вуали с продолжительностью созревания усиливается, а изменение D_i становится менее отчетливым, поскольку, очевидно, плотности D_i приближаются к равновесным состояниям.

Как уже отмечалось выше (раздел 8), любая фотографическая эмульсия представляет собой набор эмульсионных зерен, различающихся по величинам энергии активации проявления (ϵ), т. е. имеет место некоторое распределение эмульсионных зерен по величинам ϵ . В связи с этим с увеличением продолжительности проявления увеличивается и энергия ϵ , поскольку в первую очередь проявляются зерна, требующие меньшей энергии активации. При втором созревании, в результате химических процессов на поверхности эмульсионных зерен последние становятся более лабильными, энергия активации проявления уменьшается. Но это уменьшение для разных эмульсионных зерен происходит в разной степени. Другими словами, распределение эмульсионных зерен по величинам ϵ изменяется. По мере увеличения продолжительности созревания, как видно из таблиц 6, 9 и 10, энергия ϵ остается постоянной во все более широком

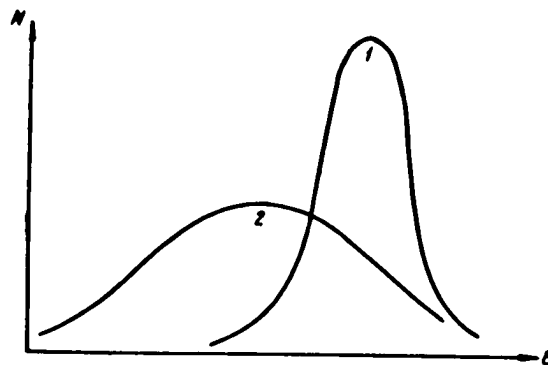


Рис. 5. Схема изменения распределения числа (N) эмульсионных зерен по величинам энергии активации (ϵ) в зависимости от продолжительности второго созревания.

Обозначение кривых:
1 — малая продолжительность созревания.
2 — длительное созревание.

интервале оптических плотностей. На основании этих данных можно представить схему изменения распределения числа (N) зерен по величинам энергии активации ϵ в зависимости от продолжительности созревания (рис. 5): с увеличением времени созревания кривые $N-\epsilon$ становятся более размытыми, причем максимум и вся кривая смещаются в сторону меньших величин ϵ . Указанный ход изменений кривых $N-\epsilon$ имеет место до того момента созревания, когда величины ϵ начинают вновь возрастать, т. е. до момента начала десенсибилизации эмульсионных зерен в процессе созревания.

Наблюдаемым отношениям можно дать следующее объяснение. В процессе химического созревания эмульсии происходит образование и рост центров светочувствительности. Центр светочувствительности, начиная с некоторого критического состояния, превращается в центр проявления (центр вуалирования). Другими словами, с момента достижения критического состояния центр способен в такой степени снижать энергию активации восстановления серебра, что эмульсионное зерно становится легко проявляемым.

Наиболее интенсивно (т. е. с наибольшей скоростью, определяемой числом превращаемых центров за единицу времени) превращение центров светочувствительности в центры проявления происходит после того момента созревания, когда достигается максимум светочувствительности. Разумеется, с меньшей скоростью оно происходит в эмульсиях меньшей степени созревания. Понятно поэтому, почему энергия активации проявления вуали снижается особенно быстро примерно с момента достижения максимума светочувствительности. Вместе с тем ясно, что примерно с этого момента прекращается снижение энергии активации проявления изображения. Следует иметь в виду при этом, что в процессе созревания не только растут имеющиеся центры, но и образуются новые. Образование новых центров, по-видимому, происходит наиболее интенсивно тогда, когда значительная часть поверхности (а не отдельные места) эмульсионных зерен становится лабильной, т. е. в поздних стадиях созревания (при $\tau > 1$). Понятно, что интенсивный рост числа центров при относительно медленном увеличении их размеров должен приводить к десенсибилизации зерен, так как большое число относительно мелких электронных ловушек на зерне создает более или менее равномерную конкуренцию за обладание фотоэлектроном.

Помимо степени созревания, энергия активации проявления зависит также от состава фотографической эмульсии. В ранее опубликованных работах [15, 16] была исследована зависимость энергии активации проявления от состава кристаллической фазы фотографической эмульсии. Было найдено, что увеличение содержания йодида в бромосеребряной эмульсии увеличивает энергию активации проявления, что согласуется с результатами Суган и Фуруичи [29]. Увеличение содержания хлорида в эмульсии, напротив, приводит к снижению энергии активации проявления *).

11. Влияние противовуалирующих и стабилизирующих веществ на энергию активации проявления

В фотографических эмульсиях всегда имеется некоторое количество свободных ионов брома. Проявитель также, как правило, содержит некоторое количество свободного бромиды. Ионы брома в эмульсии и в проявителе препятствуют быстрому росту вуали в процессе проявления, т. е. оказывают противовуалирующее действие.

*) Объяснение указанных зависимостей дается в ранее опубликованных работах [15, 16].

Однако, несмотря на указанное противовуалирующее действие, в современной фотографической технологии наблюдается тенденция к снижению концентрации ионов брома в эмульсии (увеличение pBr). Это обусловлено тем, что увеличение pBr эмульсии благоприятно сказывается в смысле предохранения фотографических слоев от так называемого "аномального" старения [30, 31, 32], уменьшает отклонения фотографических слоев от взаимозаместимости [32], препятствует регрессии скрытого изображения [34], способствует в ряде случаев оптической сенсibilизации и др. Для предохранения же от вуалирования в фотографические эмульсии вводят так называемые стабилизаторы. Хорошим стабилизатором является 5-метил-7-окси-2,3,4-триазанндолицин (ста-соль).

Известно, что стабилизаторы также оказывают противовуалирующее действие, препятствуя образованию вуали при хранении фотографических слоев и при выставлении фотографических эмульсий при высокой температуре (в частности перед поливом на подложку). По своему действию, однако, оптимальные стабилизаторы (например ста-соль) отличаются от типичных противовуалирующих веществ (например бензотриазола). Введение типичного противовуалирующего вещества в эмульсию приводит к снижению светочувствительности и депрессии оптической сенсibilизации, в то время как стабилизатор почти не оказывает действия на светочувствительность и оптическую сенсibilизацию. При введении в проявитель противовуалирующее вещество в значительной степени увеличивает селективность проявления, а стабилизатор (ста-соль) почти не оказывает влияния на избирательный характер проявления [35].

В ранее опубликованной работе [17] было показано, что введение бромида калия или бензотриазола в фотографическую эмульсию или в проявитель приводит к увеличению энергии активации проявления. При этом в большей степени увеличивается энергия активации проявления вуали (ϵ_1), чем энергия активации проявления изображения (ϵ_2), в результате чего разность $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2$ возрастает. Возрастание $\Delta\epsilon$ приводит к увеличению селективности проявления. В таблице 12 даны результаты, взятые из указанной статьи [17] и иллюстрирующие вышеприведенные выводы. Величины U вычислены по формуле;

$$U = 100 \cdot \frac{t(D_1 = 0,3)}{t(D_1 = 1,5)}.$$

В указанной работе [17], однако, не была исследована зависимость энергии активации проявления от содержания стабилизатора в фотографической эмульсии. Ниже приведены результаты опытов по исследованию этой зависимости.

Бромосеребряная фотографическая эмульсия (с 2 мол. % AgJ) во втором созревании была разделена на две части. В одну из них в момент, непосредственно предшествующий достижению максимума светочувствительности (2,5 часа) был введен стабилизатор (ста-соль) из расчета $1 \cdot 10^{-5}$ моля на 1 г желатины, после чего было продолжено созревание обеих частей эмульсии. Полив эмульсии на пластинки проводился в моменты второго созревания — 2,5 и 4 часа. Для проявления использовали проявитель Чибисова.

Таблица 12

Влияние бромида калия и бензотриазола на величины энергии активации проявления (ϵ) и степени избирательного действия проявителя (U)

	σ_f	σ_1	$\Delta\sigma$	U (15°)
Лабораторная эмульсия № 83; 4,5 часа созревания; без добавок	25	16	9	180
Лабораторная эмульсия № 83; 4,5 часа созревания; с бензотриазолом	34	16	18	550
Лабораторная эмульсия № 105; pBr=2,0	35	17	18	600
Лабораторная эмульсия № 106; pBr=2,9	29	17	12	336
Импортная аэропенка; в проявителе KBr 0 г/л	17	10	7	85
" " " KBr 1 г/л	27	10	17	200
" " " KBr 2 г/л	29	11	18	240
Лабораторная эмульсия; в проявителе бензотриа- зол 0 г/л	23	13	10	390
Лабораторная эмульсия; в проявителе бензотриа- зол 0,05 г/л	28	14	14	1900
Лабораторная эмульсия; в проявителе бензотриа- зол 0,2 г/л	30	13	17	3200

Таблица 13

Влияние введения ста-соли в фотографическую эмульсию на величину энергии активации (ϵ) и селективности проявления

<i>D</i>	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	<i>U</i> 15°	<i>U</i> 25°
----------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	--------------	--------------

1. Продолжительность созревания 2,5 часа

Эмульсия без ста-соли	$\frac{e_f}{e_t}$	24 —	29 —	31 —	— 12	— 13	— 13	— 13	— 13	1030	440
Со ста-солью	$\frac{e_f}{e_t}$	24 —	29 —	31 —	— 12	— 13	— 13	— 13	— 13	1030	440

2. Продолжительность созревания 4 часа

Эмульсия без ста-соли	$\frac{e_f}{e_t}$	19	21	21	22	22	21	—	—	210	145
		—	—	—	13	14	15	15	15		
Со ста-солью	$\frac{e_f}{e_t}$	24	29	31	—	—	—	—	—	1030	440
		—	—	—	12	13	13	13	13		

Результаты одного из опытов представлены в таблице 13, из которой видно, что введение в эмульсию стабилизатора в малых, практически применяемых количествах не привело к изме-

нению селективности и энергии активации проявления. Правда, ранее было отмечено [16] небольшое увеличение ϵ , при введении стабилизатора в эмульсию, но повторные опыты не подтвердили этот результат. Действие малых количеств стабилизатора в эмульсии заключается не в том, что они изменяют энергию активации проявления, а в том, что они резко тормозят созревание эмульсии. Как видно из таблицы 13, при длительном созревании (4 часа) эмульсии без стабилизатора наблюдается снижение энергии активации проявления вуали (ϵ_v) и увеличение энергии активации проявления изображения (ϵ_i), в результате чего существенно уменьшаются величины селективности проявления (U). Однако эмульсия, содержащая стабилизатор, при длительном созревании совершенно не меняет своих свойств: энергия активации проявления вуали и изображения, а также величины селективности остаются такими же, как и при 2,5 часах созревания.

При исследовании действия ста-соли, введенной в проявитель, был использован проявитель Чибисова. В одном случае он был использован без содержания в нем бромида калия и без введения ста-соли, а в другом — без бромида калия, но с введением ста-соли (4 г/л). Результаты одного из опытов представлены в таблице 14, показывающей, что введение относительно большого количества ста-соли в проявитель (4 г/л) приводит к некоторому, относительно малому увеличению энергии активации (ϵ) и селективности (U) проявления. Скорость проявления в результате введения ста-соли в проявитель заметно уменьшается.

Таблица 14

Влияние введения ста-соли в проявитель на величины энергии активации (ϵ) и селективности проявления (U)

Проявитель	D	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	U 15°	U 25°
Без ста-соли	ϵ_v	21	25	26	—	—	340	210
	ϵ_i	14	14	15	15	15		
Со ста-солью (4 г/л)	ϵ_v	25	25	25	28	30	450	255
	ϵ_i	13	17	17	18	20		

Из приведенных материалов видны различия действия типичного стабилизатора (ста-соли) и типичного противовуалирующего вещества (бензотриазола). В то время как бензотриазол, введенный в проявитель в ничтожных количествах, вызывает существенное увеличение энергии активации проявления вуали (ϵ_v) и увеличение селективности проявления (U), ста-соль в проявителе, взятая в относительно большом количестве (4 г/л), почти не оказывает влияния на энергию активации и селективность проявления. Ста-соль, однако, оказывает хорошее стабилизирующее действие, сохраняя энергию активации и селективность проявления на постоянном уровне. Механизм стабилизирующего действия ста-соли не был исследован в данной работе, но предполагается [30], что сущность этого действия сводится к тому, что энергия активации спонтанного разложения сереб-

ряной соли стабилизатора выше энергии активации разложения желатинатов серебра.

Повышение энергии активации проявления в результате введения в эмульсию или в проявитель противовуалирующего вещества (бензотриазола) можно объяснить адсорбцией вещества на поверхности эмульсионных зерен с образованием серебряной соли. При этом предполагается, что восстановление этой серебряной соли требует большей энергии активации, чем восстановление бромистого серебра. Поскольку ста-соль почти не изменяет энергии активации проявления, возможно, что энергия активации восстановления соответствующей серебряной соли не выше энергии активации восстановления бромистого серебра.

12. Температурная зависимость восстановления золей бромистого серебра и серебряных солей бензотриазола и 5-метил-7-окси-2, 3, 4-триазиндолицина

В предыдущем разделе было показано, что введение в фотографическую эмульсию или в проявитель противовуалирующего вещества (бромистого калия или бензотриазола) приводит к увеличению энергии активации проявления неэкспонированных участков фотографического слоя. Этот результат объяснялся образованием адсорбционного слоя серебряной соли противовуалирующего вещества на поверхности эмульсионных микрокристаллов. Кроме того, было высказано предположение, что энергия активации восстановления указанной серебряной соли больше, чем галонидного серебра. В настоящем разделе приводятся результаты экспериментального исследования этого вопроса.

Работа была проведена с защищенными желатиной золями бромистого серебра и серебряных солей бензотриазола и 5-метил-7-окси-2, 3, 4-триазиндолицина. Методика опытов в принципе заключалась в том, что к свежеприготовленным золям, защищенным малым количеством желатины, прибавляли раствор проявителя. Смесь при заданной температуре при непрерывном перемешивании выдерживали большее или меньшее количество времени (от 2 мин. до 9 часов), причем от смеси через определенные промежутки времени отбирали пробы, в которых проводили определение содержания восстановленного серебра.

Необходимо отметить, что исследование кинетики восстановления золей бромистого серебра и серебряных солей стабилизаторов ранее проводили Фаерман и Плетнев [36]. В своих опытах эти авторы к золям, защищенным желатиной, прибавляли проявитель, и смесь при 20° оставлялась без перемешивания в кювете фотоколориметра (ФЭК-М). Время от времени Фаерман и Плетнев проводили измерения оптической плотности смеси; опыты были выполнены только при одной температуре (20°) и, следовательно, определения температурных коэффициентов и энергии активации реакции не проводились.

Вначале настоящей работы мы применяли методику Фаермана и Плетнева. Другими словами, степень восстановления серебряной соли мы определяли путем измерения оптических плотностей золя на фотоколориметре. Однако эта методика была вскоре оставлена по следующим причинам.

1. Наши наблюдения показали, что при восстановлении золей различных серебряных солей получают потемнения различных цветовых оттенков, т. е. дисперсность выделяемого серебра различна и, следовательно, различны коэффициенты поглощения.

2. Поддержание в кювете колориметра заданной температуры, отличающейся от температуры комнаты, представляет значительные трудности.

Испробовав различные способы, мы остановились на следующей экспериментальной методике.

1. В стеклянный стаканчик, помещенный в водяной термостат, вводят 12,5 мл 0,4%-ного раствора желатины и 12,5 мл 0,02 М раствора бромистого калия (или бензотриазола или 5-метил-7-оксис-2,3,4-триазаиндолицина). Затем при непрерывном перемешивании туда же быстро вливают 25 мл 0,01 М раствора AgNO_3 . Все указанные растворы берут при температуре 20°C.

2. Образовавшийся золь серебряной соли доводят до требуемой температуры (15° или 25°); одновременно до той же температуры доводят 50 мл проявителя (Чибисова), содержащего, помимо обычных составных частей, еще 8 г NaOH на 1 л. Проявитель быстро сливают в стаканчик с золем; момент сливания принимается за момент начала реакции. Все указанные операции, как и последующее выдерживание реакционной смеси, проводят при непрерывном перемешивании.

3. Через определенные промежутки времени из реакционной смеси отбирают пипеткой пробы по 10 мл и переносят их в фарфоровые стаканчики, где содержится по 10 мл 1 н уксусной кислоты.

4. В стаканчик с подкисленной пробой вводят 20 мл 14%-ного раствора желатины (при температуре 40—50°C). Смесь тщательно перемешивают и полученную "эмульсию" поливают на четыре подслоенные стеклянные пластинки размером $9 \times 12 \text{ см}^2$ (на каждую пластинку наносят по 7 мл эмульсии).

5. После студения и высушивания политых слоев пластинки в течение 30 минут промывают проточной водой для удаления проявителя и затем в течение 10 минут фиксируют в слабощелочном растворе тиосульфата натрия (50 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 2 г NaOH на 1 литр раствора). Отфиксированные слои тщательно промывают, после чего погружают 2 раза (по 30 минут) в ацетатный буфер (13,6 г ацетата натрия и 6 мл ледяной уксусной кислоты на 1 л раствора) при $\text{pH} = 4,6$. Затем слои подвергают окончательной промывке. Со всех четырех промытых пластинок желатиновый слой счищают шпателем в эрленмейеровскую колбу, а остатки слоя смывают туда же горячей водой. В колбу добавляют 30 мл концентрированной HNO_3 и жидкость упаривают до объема примерно 5 мл, после чего азотную кислоту нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака и смесь подкисляют уксусной кислотой (до слабого запаха уксусной кислоты). Раствор доводят до объема 25 мл, а затем в нем при температуре 20° проводят определение потенциала (с точностью 1 мВ) при помощи серебряного электрода. Количество серебра, соответствующее данному потенциалу, находят из градуировочной кривой, построенной по данным измерения потенциалов растворов с известными концентрациями ионов Ag^+ (в интервале pAg от 2 до 8).

Используя указанную методику, мы провели опыты восстановления при 15° и 25°C зольей бромистого серебра и серебряных солей бензотриазола и 5-метил-7-окси-2, 3, 4-триазаиндолина. Полученные результаты представлены графически на рис. 6, где по оси абсцисс отложены продолжительности реакции (в минутах), а по оси ординат — количества восстановленного серебра, выраженные в $(\text{грамм-ион/л}) \cdot 10^6$.

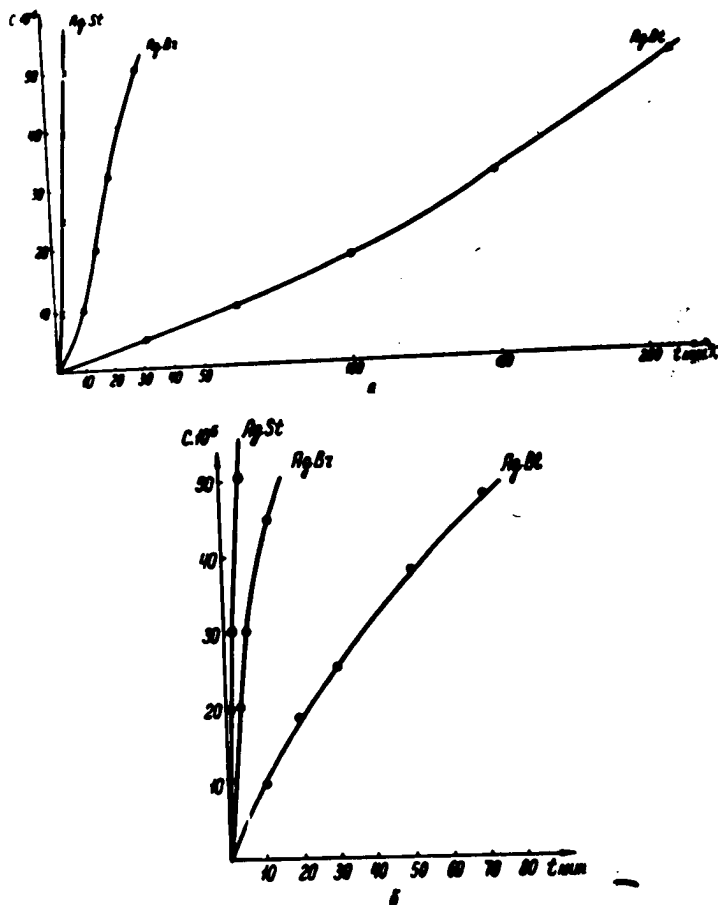


Рис. 6. Кривые восстановления серебра при проявлении зольей бромида серебра (AgBr) и серебряных солей бензотриазола (AgBt) и 5-метил-7-окси-2, 3, 4-триазаиндолина (AgSt).

а — проявление при 15°C; б — проявление при 25°C

Из приведенных результатов (рис. 6) видно, что скорости восстановления исследованных серебряных солей весьма различны: серебряная соль триазаиндолина (AgSt) восстанавливается значительно быстрее, чем AgBr, а серебряная соль бензотриазола (AgBt) значительно медленнее, чем AgBr. В таблице 15 приведены продолжительности проявления (в минутах) указанных солей до концентрации серебра от 5 до $50 \cdot 10^{-6} \text{ г-атом/л}$ (при температурах 15° и 25°C) и величины температурных коэффициентов (α) восстановления указанных солей.

Т а б л и ц а 15

**Продолжительности и температурные коэффициенты проявления
серебряных солей бромида, бензотриазола и триазаиндолицина**

	$C \cdot 10^6$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
AgSt	$t (15^\circ)$	0,8	1,5	2,2	2,8	3,6	4,2	4,9	5,3	6,2	6,8
	$t (25^\circ)$	0,4	0,8	1,4	1,8	2,3	2,8	3,2	3,7	4,2	4,6
	α	2,0	1,9	1,6	1,6	1,6	1,5	1,5	1,4	1,5	1,5
AgBr	$t (15^\circ)$	—	9,5	12,0	14,0	16,5	18,5	21,3	24,0	27,5	31,0
	$t (25^\circ)$	—	2,0	3,0	4,0	5,2	6,3	7,7	9,7	12,5	15,5
	α	—	4,7	4,0	3,5	3,2	3,0	2,8	2,5	2,2	2,0
AgBt	$t (15^\circ)$	29	59	87	111	130	148	164	180	194	208
	$t (25^\circ)$	5	10,3	17	23	30	38	46	55	65	75
	α	5,8	5,7	5,1	4,8	4,3	3,9	3,6	3,3	3,0	2,8

Используя полученные температурные коэффициенты, можно было вычислить энергии активации проявления исследованных солей (таблица 16).

Т а б л и ц а 16

Величины энергии активации восстановления солей AgSt, AgBr, AgBt

	$C \cdot 10^6$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
AgSt	ϵ ккал/моль	12	11	8	8	8	7	7	6	7	7
AgBr	ϵ .	—	26	24	21	20	19	18	16	13	12
AgBt	ϵ .	30	30	28	27	25	23	22	20	19	18

Таким образом, экспериментальные результаты подтверждают высказанное предположение: для восстановления серебряной соли противовуализирующего вещества (бензотриазола) требуется более высокая энергия активации реакции, чем для восстановления бромида серебра.

Обращает внимание на себя тот факт, что проявление серебряной соли триазаиндолицина (AgSt) протекает значительно быстрее и требует меньшей энергии активации, чем проявление бромида серебра. С этим обстоятельством, очевидно, связано то, что ста-соль (5-метил-7-окси-2, 3, 4-триазаиндолицин), будучи прибавленной к проявителю, почти не вызывает противовуализирующего действия. Вместе с тем, полученный результат указывает, что стабилизирующее действие ста-соли при созревании и хранении фотографических эмульсий не может быть объяснено более медленным восстановлением ее серебряной соли по сравнению с AgBr подобно тому, как это предполагает Фаерман [36, 37] в отношении стабилизирующего действия некоторых стабилизаторов.

В заключение этого параграфа мы хотели бы обратить внимание на то обстоятельство, что температурные коэффициенты и энергия активации проявления исследованных солей (таблицы 15 и 16) уменьшаются с увеличением продолжительности проявления. По-видимому, это объясняется катализирующим действием серебра, масса которого увеличивается в ходе реакции. Снижение температурных коэффициентов до диффузионных значений наблюдалось, однако, только при проявлении AgSt (таблица 15).

13. Зависимость энергии активации проявления от выбора проявляющего вещества

Как уже было указано (раздел 4), можно ожидать, что энергия активации проявления зависит от выбора проявляющего вещества. В другом месте было показано [14], что температурные коэффициенты проявления вуали станнитом натрия значительно меньше, чем при проявлении парааминофенолом. Результаты этих опытов, после пересчета величин температурных коэффициентов (α) на величины энергии активации (ϵ), были даны выше (раздел 8), в таблице 5. Ниже, в таблице 17, даны величины энергии активации проявления позитивной киноплёнки в проявителях стандартного состава, различающихся выбором проявляющего вещества.

Таблица 17

Зависимость энергии активации проявления от выбора проявляющего вещества

Проявляющее вещество	ϵ_f	ϵ_l	$\Delta\epsilon = \epsilon_f - \epsilon_l$
Станнит натрия	7	7	0
Парааминофенол	28	7	21
Метол	24	13	11
Гидрохинон	28	19	9

Как видно из таблиц 5 и 17, энергия активации проявления вуали станнитом натрия значительно меньше, чем в случае практически применяемых проявляющих веществ. Станнит натрия проявляет совершенно неселективно [14], а парааминофенол из всех указанных веществ дает наибольшую степень избирательного действия [1 — 3]. Этот результат полностью отвечает нашим представлениям, согласно которым избирательное проявление осуществляется только в том случае, когда проявление вуали тормозится высоким энергетическим барьером, т. е. высокой энергией активации реакции. Между тем, $\epsilon_f = 7$ ккал/моль при проявлении станнитом натрия представляет собой, очевидно, не энергию активации проявления, а величину, связанную с температурным коэффициентом диффузионных процессов, сопровождающих проявление. В соответствии с этим можно предположить, что действительная энергия активации проявления станнитом натрия практически равна нулю, с чем связан неизбирательный характер проявления этим веществом.

Дополнительный экспериментальный материал, относящийся к зависимости энергии активации проявления от выбора проявляющего вещества, дан в таблице 18. Для работы была использована импортная аэропленка; проявители имели следующий стандартный состав:

проявляющее вещество М/20
 сульфит натрия крист. 80,0 г
 сода безводная 25,0 г
 в о д а до 1 литра.

Величины селективности (U), приведенные в таблице 18, были вычислены, как обычно, по формуле (31).

Величины ϵ , относятся к проявлению оптических плотностей, лежащих в верхней части прямолинейного участка характеристической кривой. Проявляющие вещества в таблице 18 разбиты на две группы по химическому строению: 1) окси-бензолы и 2) аминокфенолы. В пределах каждой группы вещества расположены в порядке убывания энергии активации проявления вуали.

Таблица 18
 Зависимость энергии активации (ϵ) и селективности (U) проявления от выбора проявляющего вещества

Группа	Проявляющее вещество	ϵ_f	ϵ_i	$\Delta\epsilon$	U	
					15°	25°
Оксибен- золы	Пирокатехин	22	12	10	265	190
	Гидрохинон	20	14	6	95	50
	Хлоргидрохинон	20	11	9	185	105
	Пирогаллол	15	8	7	200	100
Амино- фенолы	Парааминофенол	29	16	13	500	250
	Глицин	26	12	14	260	150
	Эйконоген	17	10	7	150	105
	Метол	14	9	5	240	200
—	Метоксинон	15	9	6	180	135

На основании приведенных результатов (таблица 18) можно сделать следующие выводы. Наибольшая энергия активации проявления вуали (ϵ_f) и наибольшая селективность проявления обнаружены в случае парааминофенола. Введение заместителей в аминокфенольную группу снижает энергию активации проявления; введение электроотрицательной группы (глицин) снижает энергию активации ϵ_f в малой степени, а введение электроположительной группы (метол) приводит к значительному снижению ϵ_f . Из всех оксибензолов пирокатехин (оксигруппы в ортоположении) требует наибольшей энергии активации проявления вуали; на втором месте стоит гидрохинон (оксигруппы в пара-положении). Введе-

ние третьей оксигруппы в ядро (пирагаллол) приводит к существенному снижению энергии активации проявления вуали. По величинам ϵ_i , как видно из таблицы 18, проявляющие вещества различаются сравнительно мало; последовательность их в этом случае, в пределах каждой группы, примерно та же, что и по величинам ϵ_j . Заслуживает внимания то обстоятельство, что при проявлении пирогаллолом, метолом и метохиноном величины ϵ_i снижены почти до диффузионных значений температурной зависимости проявления. Поскольку метол и метохинон практически не различаются между собой по величинам ϵ_j и ϵ_i , можно предположить, что в обоих случаях энергия активации проявления обусловлена метолом, входящим как составная часть в молекулу метохина.

Из таблицы 18 видно, что при одинаковых значениях селективности (U) разность $\Delta\epsilon$ может быть различной (например проявление пирокатехином и глицином при 15°, сравн. также метол и глицин). Это означает, что селективность проявления зависит не только от величины $\Delta\epsilon$, но также от отношения предэкспоненциальных множителей P_i и P_j в формуле (18). На этом обстоятельстве мы остановимся подробнее в следующем разделе.

14. Отношения между энергией активации проявления и избирательным действием проявителей на фотографические слои

Как уже было указано, начиная работу, мы исходили из предположения, что избирательный характер фотографического проявления, обусловлен тем, что энергия активации проявления, изображения (ϵ_i), меньше чем вуали (ϵ_j). Было показано (раздел 3), что величины энергии активации и селективности проявления могут быть связаны простым соотношением:

$$U = K \cdot \frac{v_i}{v_j} = K \cdot \frac{P_i}{P_j} \cdot e^{\Delta\epsilon/RT}$$

Как видно из формулы (18), селективность проявления (U) должна быть тем больше, чем больше разность $\Delta\epsilon$, но величины U зависят не только от $\Delta\epsilon$, но и от отношения предэкспоненциальных множителей P_i и P_j .

В ранее опубликованных работах [14 — 17] уже было показано, что указанное предположение оправдывается: с увеличением $\Delta\epsilon$, как правило, возрастают величины U . Однако из этого правила имеются исключения. В предыдущем разделе мы указывали на случай, когда величины $\Delta\epsilon$ различаются при практически одинаковом значении U . Помимо этого, наблюдались случаи (15, 16, 17, 27), когда величина $\Delta\epsilon$ принимала нулевое и даже отрицательное значение, но проявление, тем не менее, протекало селективно. Подобные случаи ($\epsilon_j = \epsilon_i$ или $\epsilon_j < \epsilon_i$) мы наблюдали главным образом при работе с долго хранившимися фотоэмульсиями или с эмульсиями, подвергнутыми весьма длительному созреванию.

Указанные аномальные отношения ($\epsilon_j \leq \epsilon_i$), как кажется с первого взгляда, ставят под сомнение нашу концепцию, согласно которой избирательное действие проявителя обусловлено разли-

нием энергий активации проявления вуали и изображения. Поэтому мы должны здесь рассмотреть это обстоятельство несколько подробнее.

Из определения понятия „степень избирательного действия проявителей“ (U) следует, что проявление протекает избирательно при условии $v_i > v_f$. При $v_i = v_f$ и $v_i < v_f$ проявление протекает уже неизбирательно или даже обращенно, хотя в последнем случае изображение может оставаться необращенным, так как различия D_i и D_f могли накопиться в начальные стадии проявления, когда имело место неравенство $v_i > v_f$.

При обозначении

$$W = \frac{P_i}{P_f} \quad (32)$$

из уравнения (18) следует, что:

1) если проявление протекает избирательно, то

$$v_i > v_f, U > K, W \cdot e^{\Delta\epsilon/RT} > 1; \quad (33)$$

2) если проявление протекает неизбирательно, то

$$v_i = v_f, U = K, W \cdot e^{\Delta\epsilon/RT} = 1; \quad (34)$$

3) если проявление протекает с обращением изображения, то

$$v_i < v_f, U < K, W \cdot e^{\Delta\epsilon/RT} < 1. \quad (35)$$

Наибольший интерес представляет первый случай (проявление протекает избирательно).

Очевидно, если наблюдаются аномальные отношения величин ϵ_f и ϵ_i , возможны два случая:

1) если $\epsilon_f = \epsilon_i$, то $\Delta\epsilon = 0$ и, следовательно, $e^{\Delta\epsilon/RT} = 1$, откуда, принимая во внимание выражения (18 и 33), мы будем иметь следующее условие избирательного характера проявления:

$$P_i > P_f; \quad (36)$$

2) если $\epsilon_f < \epsilon_i$, то $\epsilon_f - \epsilon_i = -\Delta\epsilon$ и, следовательно

$$P_i \cdot e^{-\Delta\epsilon/RT} > P_f. \quad (37)$$

Понятно, что неравенство (37) возможно лишь при условии, что

$$P_i \gg P_f. \quad (38)$$

Следовательно, если $\epsilon_f \leq \epsilon_i$, проявление будет протекать избирательно при условии, что величина P_i существенно больше величины P_f .

Эксперимент подтверждает это заключение. В таблице 19 приведены материалы, относящиеся к проявлению аэропенки тип 10 в метоловом проявителе с содой. Величины селективности (U), приведенные в таблице 19, были вычислены по формуле

$$U = 100 \cdot \frac{t(D_f = a)}{t(D_i = a)}, \quad (39)$$

где a — та оптическая плотность, под которой в таблице стоит соответствующая величина U .

Таблица 19
Величины ϵ , U , W при проявлении аэроплёнки тип 10 в метоловом проявителе

	Плотности D , при которых определены величины ϵ , U , W					
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
ϵ_f	17	15	15	15	15	17
ϵ_i	21	20	20	20	19	18
$\Delta\epsilon$	-4	-5	-5	-5	-4	-1
$U(15^\circ)$	500	410	350	385	380	400
$U(25^\circ)$	640	560	530	520	480	440
$W = P_i/P_f(15^\circ)$	$5,2 \cdot 10^3$	$24 \cdot 10^3$	$20 \cdot 10^3$	$23 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^3$	23
$W = P_i/P_f(25^\circ)$	$5,2 \cdot 10^3$	$24 \cdot 10^3$	$23 \cdot 10^3$	$22 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^3$	24

Как видно из таблицы 19, здесь приведен пример такого случая, когда энергия активации проявления изображения больше энергии активации проявления вуали ($\epsilon_f < \epsilon_i$), но проявление, тем не менее, протекает селективно. В этом случае, как видно из таблицы 19, величины W велики, т. е. P_i в большое число раз превышает P_f .

Величины P_i и P_f (предэкспоненциальные множители в уравнениях кинетики проявления) в скрытом виде включают все те факторы, от которых зависит скорость проявления, помимо энергии активации. Среди этих факторов, несомненно, существенное значение имеют концентрации реагирующих веществ.

В общем виде, как мы уже указывали (раздел 7), скорость проявления можно выразить следующим уравнением:

$$v = K \cdot C_{AgBr} \cdot C_{Red} \cdot e^{-\epsilon/RT} \quad (30)$$

где K — множитель, включающий факторы, определяющие скорость проявления, помимо концентраций реагирующих веществ и энергии активации проявления; C_{AgBr} и C_{Red} — концентрации восстанавливаемого галогенного серебра и восстановителя (проявителя).

При условии выполнения наблюдения Мейдингера [38], согласно которому время проявления отдельного зерна значительно меньше времени проявления слоя в целом, под C_{AgBr} можно понимать число эмульсионных зерен N , способных к проявлению в данных условиях. Под концентрацией C_{Red} в выражении (30) надо понимать концентрацию проявителя в слое вблизи эмульсионных зерен, а не в растворе над слоем. Через некоторое время после начала проявления при известных условиях, по-видимому, устанавливается диффузионное равновесие и концентрация C_{Red} в слое в течение некоторого времени остается постоянной.

Принимая во внимание вышесказанное, для скоростей проявления изображения и вуали мы можем, соответственно, принять следующие выражения:

$$v_i = k_i \cdot N_i \cdot C_{Red} \cdot e^{-\epsilon_i/RT} \quad (40)$$

$$v_f = k_f \cdot N_f \cdot C_{Red} \cdot e^{-\epsilon_f/RT} \quad (41)$$

или

$$U = K \cdot \frac{v_i}{v_f} = K_i \cdot \frac{N_i}{N_f} \cdot e^{\frac{\epsilon_f - \epsilon_i}{RT}} \quad (42)$$

Если представить, что в результате длительного созревания или каких-либо других факторов, активности центров вуалирования и центров скрытого изображения стали равны ($\epsilon_f = \epsilon_i$), проявление, тем не менее, будет протекать селективно ($v_i > v_f$) при условии:

$$N_i > N_f \quad (43)$$

Между тем, неравенство (43) является физически возможным. Легко представить, что под действием экспозиции величина ϵ_i снизилась на большом числе эмульсионных зерен (величина N_i велика), в то время как в результате созревания (или другого воздействия) величина ϵ_f снизилась до того же уровня на сравнительно малом числе зерен (величина N_f относительно мала). В силу указанных отношений возможно в какой-то степени избирательное проявление даже при условии, что $\epsilon_f = \epsilon_i$ или $\epsilon_f < \epsilon_i$. Понятно, однако, что степень избирательного действия проявителя будет в этом случае меньше, чем при более вероятном неравенстве $\epsilon_f > \epsilon_i$.

Необходимо указать, что случаи, когда $\epsilon_f < \epsilon_i$, встречаются на практике чрезвычайно редко. В подавляющем большинстве случаев наблюдаются нормальные отношения ($\epsilon_f > \epsilon_i$). При весьма длительном созревании фотографической эмульсии (далеко зашедшем за оптимум) и длительном хранении готовых слоев, в результате воздействия на слои паров ртути, мягкого β -излучения (18), а также в результате некоторых других воздействий наблюдается выравнивание величин ϵ_f и ϵ_i ($\epsilon_f = \epsilon_i$), но лишь в очень редких случаях ϵ_i превышает ϵ_f .

В тех случаях, когда $\epsilon_f = \epsilon_i$, селективный характер проявления обусловлен, как и следует ожидать, тем, что $P_i > P_f$. В этом случае, как понятно из формулы (18), $U = K \cdot W$, т. е.

$$\frac{P_i}{P_f} = \frac{U}{K} \quad (44)$$

Примером таких отношений может служить проявление в метоловом проявителе с едким натром длительно хранившейся позитивной киноплёнки эмульсии 617 (таблица 20). Величины U , приведенные в таблице 20, были вычислены, как и величины таблицы 19, по формуле (38).

В этом случае ($\epsilon_f = \epsilon_i$), как видно из таблицы 20, величины P_i превышает P_f в сравнительно небольшое число раз.

Таблица 20

Величины ϵ , U , W при проявлении позитивной киноплёнки в метоловом проявителе с едким натром

	Плотности, при которых определены величины ϵ , U , W							Средн.
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	
ϵ_f	24	22	23	23	23	23	23	23
ϵ_i	22	24	23	22	24	23	23	23
$\Delta\epsilon$	2	-2	0	1	-1	0	0	0
U (15°)	830	760	820	820	800	810	820	810
U (25°)	750	830	820	780	840	810	820	810
$W = P_i/P_f$ (15°)	8,3	7,6	8,2	8,2	8,0	8,1	8,2	8,1
$W = P_i/P_f$ (25°)	7,5	8,3	8,2	7,8	8,4	8,1	8,2	8,1

Представляет интерес проследить зависимость величин W (P_i/P_f) от эмульсионных факторов и от условий проявления при наиболее часто встречающемся отношении $\epsilon_f > \epsilon_i$.

В таблице 21 приведены величины $\Delta\epsilon$, W и U для bromойодосеребряной фотографической эмульсии, подвергнутой различной степени второго созревания. Величины ϵ_f и ϵ_i для этого же опыта были приведены выше (таблица 10). Обозначения ϵ_s и ϵ_o , принятые в таблице 21, означают, что величины ϵ_i в первом случае (ϵ_s) были определены при $\lg H_s = -0,5$, а во втором случае (ϵ_o) — при $\lg H_o = 0,7$. Величины ϵ_s относятся к средней части, а величины ϵ_o — к верхней части прямолинейного участка характеристических кривых. Величины U , приведенные в таблице 21, были вычислены, как и в предыдущих случаях, при помощи формулы (39).

Как видно из таблицы 21, величины W (P_i/P_f) зависят от степени созревания эмульсии и от того, к какой части характеристической кривой относится энергия ϵ . С увеличением продолжительности созревания величины W возрастают. Однако при времени созревания, которое может иметь практическое значение (в нашем опыте 1; 2 1/2 и 4 часа созревания; максимум светочувствительности был достигнут примерно при 3-х часах созревания), величины W чрезвычайно малы (порядка 10^{-16} — 10^{-5}). Следовательно, селективность проявления во всех этих случаях обусловлена тем, что энергия активации проявления вуали больше энергии активации проявления изображения ($\epsilon_f > \epsilon_i$), а не какими-либо другими факторами. Другими словами предложенная нами гипотеза (см. разделы 1 и 3) оказывается справедливой.

Малые величины W можно физически интерпретировать таким образом, что число эмульсионных зерен N_i , обладающих светочувствительностью, достаточной для того, чтобы под действием данной экспозиции снизить энергию активации проявления на некоторую величину $\Delta\epsilon$, относительно чрезвычайно мало. С увеличением степени созревания число светочувствительных зерен (N_i) возрастает. В результате этого увеличения N_i можно было бы ожидать возрастания селективности U . В некоторой степени

Таблица 21

Величины $\Delta\epsilon$, U , W при проявлении в проявителе Чибисова фотографической эмульсии разной степени созревания

	ϵ_f и ϵ_s				ϵ_f и ϵ_0			
	Плотности, при которых определены величины ϵ , U , W							
	0,4	0,6	0,8	1,0	0,4	0,6	0,8	1,0
<i>а. 1 час второго созревания</i>								
$\Delta\epsilon$	15	16	—	—	22	23	—	—
U (15°)	2340	2000	—	—	11700	13300	—	—
U (25°)	920	900	—	—	3100	3450	2870	—
W (15°)	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$	—	—	$3,5 \cdot 10^{-15}$	$6,9 \cdot 10^{-16}$	—	—
W (25°)	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$	—	—	$3,3 \cdot 10^{-16}$	$6,7 \cdot 10^{-16}$	—	—
<i>б. 2,5 часа второго созревания</i>								
$\Delta\epsilon$	11	14	15	—	15	18	18	—
U (15°)	3730	4100	4300	—	8080	8170	8270	—
U (25°)	1940	1830	160	—	3230	3000	2770	—
W (15°)	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	—	$4,3 \cdot 10^{-10}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	—
W (25°)	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	—	$4,1 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	—
<i>в. 4 часа второго созревания</i>								
$\Delta\epsilon$	7	9	11	11	15	16	17	18
U (15°)	950	960	960	960	2480	2400	2210	2330
U (25°)	640	600	510	410	1070	900	850	830
W (15°)	$4,6 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$3,7 \cdot 10^{-12}$	$7,0 \cdot 10^{-13}$
W (25°)	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$3,8 \cdot 10^{-12}$	$7,0 \cdot 10^{-13}$

Продолжение таблицы 21

		ϵ_f и ϵ_s				ϵ_f и ϵ_y			
		Плотности, при которых определены величины ϵ , U , W							
		0,4	0,6	0,8	1,0	0,4	0,6	0,8	1,0

2. 6 часов второго созревания

$\Delta\epsilon$	3	4	4	4	3	5	7	7
U (15°)	200	200	200	200	390	420	440	460
U (20°)	170	160	160	150	350	320	300	290
W (15°)	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
W (25°)	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$

д. 8 часов второго созревания

$\Delta\epsilon$	1	-1	-1	0	-	3	3	4
U (15°)	140	130	130	125	-	300	290	280
U (25°)	140	140	140	130	-	250	240	220
W (15°)	$2,4 \cdot 10^{-1}$	7,5	7,5	1,3	-	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
W (25°)	$2,6 \cdot 10^{-1}$	7,6	7,6	1,3	-	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$

е. 10 часов второго созревания

$\Delta\epsilon$	1	0	0	0	1	2	3	2
U (15°)	110	110	110	110	250	240	230	220
U (25°)	110	110	110	110	240	220	200	190
W (15°)	$1,9 \cdot 10^{-1}$	1,1	1,1	1,1	$4,4 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$
W (25°)	$2,0 \cdot 10^{-1}$	1,1	1,1	1,1	$4,4 \cdot 10^{-1}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$

это обнаруживается (ср. величины W и U) при $\lg H_0$ для 1 часа и 2,5 часов созревания (таблица 21).

Однако значительно отчетливее обнаруживается другая тенденция: с увеличением W в результате увеличения продолжительности созревания величины U резко снижаются. Это объясняется, очевидно, тем, что эмульсионные зерна, светочувствительность которых возрастает в процессе созревания, становятся более лабильными не только по отношению к действию света, но и по отношению к действию проявителя, т. е. из группы зерен изображения они переходят в группу зерен вуали. Для длительно созревавших эмульсий величины ϵ_j и ϵ_i становятся практически одинаковыми ($\Delta\epsilon = 0$). В этом случае селективный характер проявления обусловлен тем, что число зерен N_i несколько больше числа N_j .

Из таблицы 21 видно также, что величины W не зависят от температуры проявления (при 15° и 25° они одинаковы). Это объясняется тем, что величины P_i и P_j почти не изменяются с изменением температуры (во всяком случае, в том интервале температур, в котором мы работали). Это обстоятельство лишний раз указывает на правомерность использования формулы (13) для вычисления энергии активации проявления.

Как видно из таблицы 21, величины селективности проявления (U) с увеличением продолжительности созревания проходят через максимум [15]. Однако этот максимум лежит при различных продолжительностях созревания, в зависимости от того, к какой части характеристической кривой относятся оптические плотности D_i , по которым определяются скорости v_i , входящие в выражение селективности U . Это связано с тем, что максимум светочувствительности, определенный при разных критериях, достигается при различных продолжительностях созревания*).

Проследим теперь зависимость величин W от условий проявления. Из факторов, относящихся к условиям проявления, мы рассмотрим два: 1) влияние введения бензотриазола в проявитель и 2) влияние выбора проявляющего вещества.

Как уже было указано (раздел 11; см. также [17]), введение бензотриазола в проявитель приводит к увеличению энергии активации проявления вуали (ϵ_j) и почти не сказывается на величинах энергии активации проявления изображения (ϵ_i). В таблице 22 приведены вновь полученные результаты: светочувствительный материал — фотопластинки с лабораторной фотоэмульсией, проявитель Чибисова без бромистого калия. В таблице 22, помимо величин ϵ_j , ϵ_i и $\Delta\epsilon$ приведены также величины U и W . Селективность проявления U вычислена по формуле (39).

Из таблицы 22 ясно, что увеличение селективности проявления (U) в результате введения бензотриазола в проявитель обусловлено увеличением разности $\Delta\epsilon$, а не увеличением множителя W , так как величины W при введении бензотриазола не увеличились, а уменьшились (или остались без изменения). Следовательно, введение бензотриазола оказывает двойное и противоположное действие на селективность. С одной стороны, оно увеличивает $\Delta\epsilon$ и тем самым увеличивает U , а с другой —

*) Это обстоятельство более подробно мы предполагаем рассмотреть в специальной статье.

Таблица 22

Влияние введения бензотриазола в проявитель на величины ϵ , U , W

	Оптические плотности, при которых определены величины ϵ , U , W					Средн. (порядок величин)
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	
<i>а. Проявитель без бензотриазола</i>						
ϵ_f	21	22	22	23	—	22
ϵ_i	13	13	13	13	13	13
$\Delta\epsilon$	8	9	9	10	—	9
U (15°)	1900	1900	1900	1750	—	1900
U (25°)	1200	1200	1100	960	—	1200
W (15°)	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	—	10^{-6}
W (25°)	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	—	10^{-6}
<i>б. 0,05 г бензотриазола на 1 л проявителя</i>						
ϵ_f	23	24	24	24	—	24
ϵ_i	14	13	13	13	14	13
$\Delta\epsilon$	9	11	11	11	—	11
U (15°)	12800	10100	8070	6750	—	10000
U (25°)	7300	5300	4100	3600	—	5000
W (15°)	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	—	10^{-7}
W (25°)	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	—	10^{-7}
<i>в. 0,2 г бензотриазола на 1 л проявителя</i>						
ϵ_f	23	24	25	26	—	25
ϵ_i	14	13	13	13	14	13
$\Delta\epsilon$	9	11	12	13	—	12
U (15°)	19200	13700	11100	9750	—	12000
U (25°)	11140	7440	5500	4670	—	6000
W (15°)	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	—	10^{-7}
W (25°)	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	—	10^{-7}

уменьшает W и тем самым стремится уменьшить U . Однако увеличение $\Delta\epsilon$ на 2—3 ккал оказывается значительно более эффективным, чем уменьшение W примерно в десять раз, так как $\Delta\epsilon$ входит в формулу (18) как показатель степени, а W служит только множителем в выражении селективности U .

Представляет интерес выяснить, за счет чего происходит уменьшение W при введении бензотриазола в проявитель — за счет уменьшения P_i или увеличения P_f . Соответствующий расчет показывает, что в опыте, результаты которого приведены в таблице 22, при введении бензотриазола величина P_i осталась почти без изменения, а величина P_f увеличилась примерно в десять раз. Поскольку, как мы указывали, величина P_f пропорциональна числу зерен N_f , очевидно, что введение бензотриазола

в проявитель приводит к увеличению числа зерен, требующих более высокой энергии активации проявления.

Можно предположить, что бензотриазол адсорбируется примерно в одинаковой степени на всех эмульсионных зернах, но эта адсорбция не изменяет светочувствительности эмульсионных зерен и скрытое изображение на них образуется почти так же легко, как на зернах без бензотриагола. Поскольку местом начала реакции проявления, в случае экспонированных зерен, служат серебряные зародыши скрытого изображения, бензотриазол не оказывает существенного влияния на энергию активации проявления изображения (ϵ). Но при проявлении вуали первичными центрами проявления могут служить, по-видимому, не только серебряные или другие примесные центры, но также собственные дефекты кристаллической решетки. Однако бензотриазол, адсорбируясь на эмульсионных зернах, может, хотя бы частично, закрыть указанные дефекты. В результате этого вероятность превращения дефектов в серебряные центры уменьшается, что может привести к увеличению ϵ и N .

Обратимся теперь к проявляющим веществам. В таблице 18 были приведены величины ϵ , ϵ , $\Delta\epsilon$ и U , полученные при работе с различными проявляющими веществами. В таблице 23 для того же опыта приведены величины W .

Таблица 23
Влияние проявляющего вещества на величины $\Delta\epsilon$, U , W при проявлении аэроплени в проявителях стандартного состава

Группа	Проявляющее вещество	$\Delta\epsilon$	U		W	
			15°	25°	15°	25°
Окси-бензолы	Пирокатехин . .	10	265	190	$7,7 \cdot 10^{-8}$	$9,9 \cdot 10^{-8}$
	Гидрохинон . .	6	95	50	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
	Хлоргидрохинон	9	185	105	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
	Пирогаллол . .	7	200	100	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$
Амино-фенолы	Парааминофенол	13	500	250	$8,0 \cdot 10^{-10}$	$8,5 \cdot 10^{-10}$
	Глицин	14	260	150	$7,3 \cdot 10^{-11}$	$9,7 \cdot 10^{-11}$
	Эйконоген . . .	7	150	105	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$
	Метол	5	240	200	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
	Метохинон . . .	6	180	135	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$

Как видно из этой таблицы, проявляющие вещества по величинам W существенно различаются между собой. Представляет интерес то обстоятельство, что парааминофенолу и глицину, вызывающим при проявлении весьма малую вуаль и характеризующимся большими величинами ϵ (соответственно 29 и 26 ккал/моль; см. таблицу 18), свойственны весьма малые величины W . В то же время для веществ, в большей степени склонных вызывать вуаль при проявлении, например пирогаллол и метол (величины ϵ , соответственно 15 и 14 ккал/моль) характерны

величины W , на несколько порядков больше, чем в случаях парааминофенола и глицина. Данное обстоятельство, однако, вполне закономерно: число эмульсионных зерен, требующих высокой энергии активации проявления вуали (в случаях парааминофенола и глицина) велико по сравнению с числом зерен, требующих относительно малой энергии активации (в случаях метола и пирогаллола).

То обстоятельство, что при проявлении различными проявляющими веществами величины W существенно различаются, зависит от ряда факторов. Среди них может иметь значение различная адсорбируемость проявляющих веществ на серебре центров проявления, что понятно из следующих соображений.

В предэкспоненциальные множители P_i и P_j , помимо концентраций реагирующих веществ, могут входить также другие факторы, оказывающие влияние на скорость реакции. Среди этих факторов может иметь значение длительность пребывания реагирующих веществ в сближенном состоянии, а это может быть связано с адсорбцией проявляющих веществ на эмульсионных зернах. Очевидно, чем больше силы адсорбции, которые зависят как от состояния поверхности, на которую происходит адсорбция, так и от химической природы и состояния проявляющего вещества, тем больше среднее время сближения реагирующих частиц, больше вероятность реакции и больше предэкспоненциальный множитель.

Согласно теории А. И. Рабиновича [39], адсорбция проявляющих веществ происходит преимущественно на серебре центров проявления, а не на галогениде серебра эмульсионного зерна. Понятно, что различная адсорбируемость проявляющих веществ на центрах скрытого изображения может быть одной из причин различия величин P_j . Однако, вопрос, в какой степени это предположение может иметь силу, остается открытым, так как мы не располагаем экспериментальными данными по относительной адсорбируемости различных проявляющих веществ на центрах скрытого изображения.

Таблица 23 показывает, что величины W , хотя и существенно различаются между собой, во всех случаях они чрезвычайно малы (от 10^{-4} до 10^{-11}). Следовательно, здесь, как и вообще в подавляющем большинстве случаев, селективный характер проявления обусловлен различием энергий активации проявления вуали и изображения ($\epsilon_j > \epsilon_i$), а не какими-либо другими факторами.

15. Механизм избирательного действия проявителей на фотографические слои

В заключение этой статьи, основываясь на приведенных выше экспериментальных результатах, мы хотели бы кратко сформулировать основные наши представления о механизме избирательного действия проявителей на фотографические слои.

В фотографический слой, как только он погружен в проявитель, при нормальных условиях весьма быстро проникают составные части проявляющего раствора. Набухающий желатиновый слой служит как бы насосом, засасывающим проявитель. Таким образом, весьма скоро после погружения слоя в раствор частицы

119

(ионы или молекулы) проявляющего вещества вступают в контакт с эмульсионными зернами, как экспонированными, так и неэкспонированными. Однако реакция восстановления серебра в первые моменты в случае проявителей с высокой степенью избирательного действия, начинается только на относительно малом числе зерен, на поверхности которых восстановление галогенида серебра требует малой энергии активации. На поверхности этих зерен имеется катализатор, снижающий энергию активации проявления. Это главным образом экспонированные зерна, катализатором у которых служат серебряные центры скрытого изображения. Однако имеется некоторое весьма незначительное число неэкспонированных зерен, (т. е. зерен вуали), для проявления которых требуется малая энергия активации. Объясняется это тем, что на их поверхности имеются частицы, катализатора в виде серебряных и сернисто-серебряных центров, образовавшихся в процессе созревания фотографической эмульсии.

Можно предположить, что, обратившись к проявлению отдельного эмульсионного зерна, мы наблюдали бы постепенное снижение энергии активации проявления по мере того, как количество серебра (т. е. катализатора) на зерне возрастает в процессе проявления. Пределом снижения экспериментально определяемой энергии активации проявления служат величины 6—8 ккал/моль, т. е. величины, относящиеся к температурным зависимостям диффузионных явлений, а истинная энергия активации реакции проявления становится практически равной нулю. По-видимому, проявление любого эмульсионного зерна, начиная с некоторого момента, когда накоплено достаточно большое количество катализатора (серебра), протекает с нулевой истинной энергией активации (т. е. с кажущейся энергией активации порядка 6—8 ккал/моль).

Экспериментальные исследования температурных зависимостей проявления отдельных зерен, к сожалению, почти отсутствуют. Нам известна только одна работа в этом направлении [40], в которой путем наблюдения под микроскопом проявления кристалла AgBr при разных температурах было найдено, что экспериментально определенная энергия активации процесса равна 6 ккал/моль. На основании этого и других наблюдений в работе [40] был сделан вывод, что скорость восстановления серебра в кристалле определяется диффузионными процессами. Этот результат, как следует из вышесказанного, является вполне понятным и, в сущности, тривиальным. Было бы более интересно определить энергию активации самых начальных стадий проявления отдельных эмульсионных зерен, тех стадий, когда количество катализатора на зерне определяется предшествующими процессами (созреванием и экспонированием), но не проявлением. Несомненно, что в этом случае зерна требовали бы самых разнообразных энергий активации и распределение числа зерен (N) по величинам ϵ для экспонированных (i) и неэкспонированных (f) участков слоя, по-видимому, примерно соответствовало бы кривым i и f , приведенным на рис. 7.

Однако возможность подобного экспериментального определения остается неясной, так как наблюдать проявление отдельного зерна при помощи оптического микроскопа мы можем, начиная с той стадии, когда серебряный зародыш представляет

собой относительно массивный кусок серебра, полученного в процессе проявления. Применение электронного микроскопа весьма затруднительно, так как мы не можем наблюдать за проявлением одного и того же зерна. В этом случае можно воспользоваться только статистическим методом, т. е. некоторым усреднением результатов. В связи с этим мы хотели бы подчеркнуть ценность обычного сенситометрического метода, хотя по поводу его и высказывались скептические замечания [41]. Этот метод, использованный нами, хотя и дает статистические результаты, но констатирует наличие групп зерен, требующих различной энергии активации проявления.

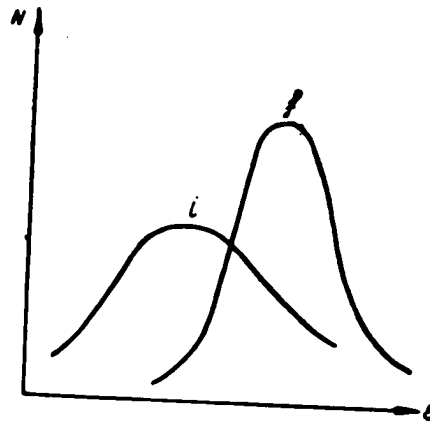


Рис. 7. Предполагаемые кривые распределения числа эмульсионных зерен (N) по величинам энергии активации (ϵ) проявления экспонированных (i) и неэкспонированных (f) участков фотографического слоя при условии, что $\epsilon_f > \epsilon_i$

Итак, для экспонированных и неэкспонированных зерен мы можем построить кривые распределения зерен по величинам энергии активации ϵ (подобные тем, что приведены на рис. 7), причем под ϵ подразумевается энергия активации самой начальной стадии проявления зерна. Чем больше ϵ , тем больше индукционный период проявления зерна (до стадии, когда кажущаяся энергия активации снижена до диффузионного значения, т. е., по-видимому, до той стадии проявления, которую можно наблюдать в оптический микроскоп). Чем больше число зерен, требующих высокой энергии ϵ , тем позже появятся следы почернения при проявлении слоя, тем медленнее будет протекать проявление данного участка слоя. Избирательный характер проявления обусловлен именно тем, что на полях вуали имеется значительно большее число зерен, требующих более высокой энергии активации начала проявления, чем на экспонированных полях слоя. Если бы кривые i и f (рис. 7) совпадали, селективное проявление было бы невозможно.

В тех случаях, когда энергия активации проявления неэкспонированных зерен резко снижена, резко снижается, и селективность проявления. Это может быть результатом разных обсто-

ятельств: результатом использования вещества, восстанавливающего галогенид серебра с нулевой энергией активации (например станиит натрия), результатом снижения энергии активации проявления зерен при длительном созревании и т. п. Напротив, любое воздействие, приводящее к увеличению числа неэкспонированных зерен, требующих высокой энергии активации (например введение бензотриазола в проявитель), приводит к увеличению селективности проявления. Возможны, как мы уже видели выше, случаи, когда экспериментально определяемая, статистически средняя энергия проявления экспонированных и неэкспонированных участков слоя одинакова ($\epsilon_f = \epsilon_i$), но проявление,

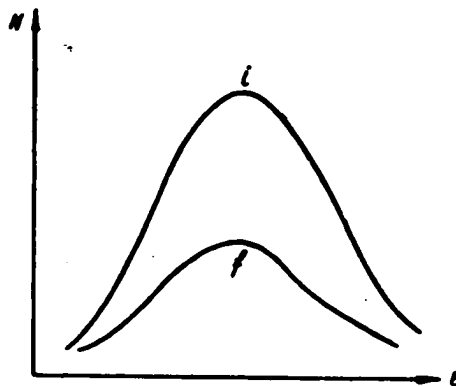


Рис. 8. Предполагаемые кривые распределения числа эмульсионных зерен (N) по величинам энергии активации (ϵ) проявления экспонированных (i) и неэкспонированных (f) участков фотографического слоя при условии, что $\epsilon_f = \epsilon_i$

тем не менее, протекает селективно. Объяснение этого обстоятельства было дано выше, кроме того, оно может быть пояснено при помощи рис. 8. Кривые i и f подобны, поэтому экспериментально определяемые величины ϵ_f и ϵ_i одинаковы. Однако, число зерен, обладающих данной энергией ϵ , на полях изображения больше, чем на полях вуали (возможно, что кривая f имеет второй максимум, лежащий в области больших ϵ , причем часть кривой f , обозначенная пунктиром на рис. 8, для проявления вуали не имеет практического значения).

* * *

В заключение статьи автор приносит глубокую благодарность члену корреспонденту Академии Наук СССР, профессору К. В. Чибисову за внимание и поддержку при проведении вышеназванной работы. Автор благодарен также своим сотрудникам — М. С. Бородкиной и В. П. Донатовой — за выполнение экспериментальной части работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шеберстов В. И., Фотохим. пром. 1933, т. 2, 31.
2. Шеберстов В. И., Химия проявителей и проявления. 1-ое издание Гизлегпром, Москва, 1933.

3. Шеберстов В. И. IX, Congr. intern. de photographie sci et appl., Paris, 1936, p. 357.
4. Henn R. W., Crabtree J. I. Journ. Phot. Soc. Amer., 1946, 12, 445
5. Арнольд Ц. С., Диссертация, НИКФИ, Москва, 1949.
6. Арнольд Ц. С., Титов А. А. Докл. Акад. Наук СССР, 1950, 73, 1213.
7. Fortmiller L. J., James T. H., P. S. A. Journ. Phot. Sci. and Techn., 1951, 17, B 102; 1952, 18, B, 76; 1953, 19, B, 109.
8. Uryu T., Journ. Soc. Sci. Phot. Japan, 1951, 14, 4.
9. Fortmiller L. J., James T. H., R. P. S. Centenary Conference, London, Sept., 1953; Journ. Soc. Mot. Pict. and Telev. Engrs, 1954, 62, 251.
10. Sugai S., Furuichi J., Journ. Phys. Soc. Japan, 1953, 8, 681; Sugai S. Symposium on Photogr. Sensitivity, Hakone, Vol. I, Tokyo, 1956, page 139.
11. James T. H., Vanselow W., P. S. A., Photogr. Sci. and Techn., 1951, 1, 77.
12. James S. H., PSA, Photogr. Sci. and Techn., 1955, 2, 81, русский перевод см. в сборнике "Фотографические материалы и процессы их обработки". Изд. ИЛ, М., 1947, стр. 207.
13. Шарланджиев С. П., Челызов В. С., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 117.
14. Шеберстов В. И., Бородкина М. С., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 1, 118.
15. Шеберстов В. И., Донатова В. П., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 277.
16. Шеберстов В. И., Тр. НИКФИ, 1957, 10 (20), 77.
17. Шеберстов В. И., Бородкина М. С., Донатова В. П., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 112.
18. Шеберстов В. И., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 341.
19. Шеберстов В. И., Успехи научн. фотографии, 1955, 3, 183.
20. Блюмберг И. Б. Технология обработки кинофотоматериалов. Изд. "Искусство", Москва, 1958.
21. Мархизевич К. И., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 1, 60.
22. Sheppard S. E., Mees C. E. K., Investigations on the Theory of the Photographic Process, London, 1907.
23. Luvall J. E., Dunnington F. M., Margnetti C., Photogr. Engn., 1955, 6, 42.
24. James T. H. J. Phys. Chem., 1939, 43, 701.
25. James T. H. J. Amer. Chem. Soc. 1940, 62, 1649.
26. James T. H., Sci. and Appl. Photogr.; Proceed. of the RPS Confer., London, 1955, page 155.
27. Зеликман В. Л., Дмитриева В. А. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 437.
28. Baxendale J. H., Hardy H. R., Sutcliffe L. H., Trans. Farad. Soc., 1951, 47, 963.
29. Sugai S., Furuichi J., J. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. II, 1953, 4, № 4, 263; изв. по Chem. Abstr. 1955, 49, 755.
30. Шеберстов В. И., Успехи научн. фотографии, 1960, 7, 25.
31. Шеберстов В. И., Докл. Акад. Наук СССР, 1950, 73, 1231.
32. Шеберстов В. И. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематографии, 1960, 4, 100, 242; 1960, 5, 10.
33. Вендровский К. В., Успехи научн. фотографии, 1960, 7, 57.
34. Шеберстов В. И., Иванов Б. М., Виленский Ю. Б., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1961, 6, № 4.
35. Шеберстов В. И., Шашлов Б. А., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематографии 1961, 6, № 6.
36. Фаерман Г. П., Плетнев А. П., Успехи научн. фотографии, 1957, 5, 114.
37. Фаерман Г. П., Тезисы докладов научно-технич. конференции ЛИКИ. Ленинград, 1950.
38. Meidinger W., Phys. Z., 1935, 36, 312.
39. Рабинович А. И. и др., Ж. физ. химии, 1933, 4, 630, 641; 1936, 7, 467; 1938, 34, 920.
40. Schwab G. M., Skulickidis T. H., Z. physik. Chemie. 1958, 17, 249
41. Jaenicke W., Progress in Photography. The Focal Press, London, N. Y., 1958, p. 55.

СОДЕРЖАНИЕ

	<i>Стр.</i>
Предисловие	3
<i>К. В. Чибисов.</i> Физико-химические превращения при формировании твердой фазы фотографической эмульсии . .	5
<i>К. В. Чибисов, А. Л. Карпова.</i> Исследование фотографической активности желатинны	35
<i>И. М. Ратнер.</i> Действие солей инертных металлов на кинетику изменения оптической плотности вуали в процессе химического созревания фотографической эмульсии . .	44
<i>И. М. Ратнер.</i> Влияние солей золота и платины на структуру серебряных частиц	60
<i>В. И. Шеберстов.</i> Исследование энергии активации проявления фотографических слоев	66

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

	Напечатано	Надо читать
стр. 21, 4-я строка сверху	$\text{AgBr}^{+-} + \text{Gel} \rightarrow \text{Ag}$	$\text{Ag}^{+} \text{Br}^{-} + \text{Gel} \rightarrow \text{Ag}$
стр. 27, 16-я строка сверху	с повышением темпера- туры выражают	с повышением темпера- туры вырастают
стр. 33, ссылка 26	Sci et Ind.	Sci. et Ind. Phot.
стр. 70, 16-я строка снизу	(раздел 4)	(раздел 14)
стр. 100, 8-я строка сверху	от взаимозаместимо- сти [32]	от взаимозаместимо- сти [33]